

# **PROCESSES FOR PRODUCING THERMOPLASTIC RESINS, CROSSLINKED RESINS AND CROSSLINKED RESIN COMPOSITE MATERIALS**

**Publication number:** WO2004003052

**Publication date:** 2004-01-08

**Inventor:** SUGAWARA TOMOO (JP)

**Applicant:** ZEON CORP (JP); SUGAWARA TOMOO (JP)

**Classification:**





**- international:** **B32B27/06; B32B27/08; C08G61/08; B32B27/06; B32B27/08; C08G61/00; (IPC1-7): C08G61/08; B32B15/08**

**- european:** B32B27/06; B32B27/08; C08G61/08




**Application number:** WO2003JP08105 20030626

**Priority number(s):** JP20020190929 20020628; JP20020219255 20020729; JP20030010967 20030120

**Also published as:**

 EP1535941 (A1)  
 WO2004003052 (A1)  
 US2006211834 (A1)  
 CN1675278 (A)

**Cited documents:**

 JP2002265573  
 JP2000336152  
 JP2001163959

**Report a data error here**

## **Abstract of WO2004003052**

The invention relates to a process for the production of post-crosslinkable thermoplastic resins by bulk-polymerizing a polymerizable composition (A) comprising (I) a monomer fluid containing a cyclic olefin (alpha) having two or more metathetical ring-opening reaction sites in the molecule in an amount 10 wt% or above based on the total amount of the monomers or a monomer fluid containing a norbornene monomer and a crosslinking agent, (II) a metathetical polymerization catalyst, and (III) a chain transfer agent; thermoplastic resins obtained by this process; and a process for producing crosslinked resins or crosslinked resin composite materials which comprises laminating such a thermoplastic resin with a substrate at need and then crosslinking the thermoplastic resin. According to the invention, thermoplastic resins which are free from odor due to residual monomers and excellent in storage stability can be efficiently obtained by a simple process of bulk-polymerizing the composition (A). The process is not only easy and simple but also applicable to continuous production, thus being industrially advantageous. The crosslinked resins and crosslinked resin composite materials obtained according to the invention are excellent in electrical insulation properties, mechanical strengths, heat resistance, dielectric characteristics and so on, thus being useful as electrical materials or the like.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2004 年 1 月 8 日 (08.01.2004)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2004/003052 A1

- (51) 国際特許分類: C08G 61/08, B32B 15/08
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2003/008105
- (22) 国際出願日: 2003 年 6 月 26 日 (26.06.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願2002-190929 2002 年 6 月 28 日 (28.06.2002) JP  
特願2002-219255 2002 年 7 月 29 日 (29.07.2002) JP  
特願2003-10967 2003 年 1 月 20 日 (20.01.2003) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本ゼオン株式会社 (ZEON CORPORATION) [JP/JP]; 〒100-8323 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および  
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 菅原 智雄 (SUGAWARA, Tomoo) [JP/JP]; 〒100-8323 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 日本ゼオン株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 大石 治仁 (OISHI, Haruhito); 〒101-0048 東京都千代田区神田司町2丁目17番地 トウセン神田司町ビル6階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (国内): CN, KR, US.
- (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: PROCESSES FOR PRODUCING THERMOPLASTIC RESINS, CROSSLINKED RESINS AND CROSSLINKED RESIN COMPOSITE MATERIALS

(54) 発明の名称: 熱可塑性樹脂、架橋樹脂及び架橋樹脂複合材料の製造方法

(57) Abstract: The invention relates to a process for the production of post-crosslinkable thermoplastic resins by bulk-polymerizing a polymerizable composition (A) comprising (I) a monomer fluid containing a cyclic olefin ( $\alpha$ ) having two or more metathetical ring-opening reaction sites in the molecule in an amount 10 wt% or above based on the total amount of the monomers or a monomer fluid containing a norbornene monomer and a crosslinking agent, (II) a metathetical polymerization catalyst, and (III) a chain transfer agent; thermoplastic resins obtained by this process; and a process for producing crosslinked resins or crosslinked resin composite materials which comprises laminating such a thermoplastic resin with a substrate at need and then crosslinking the thermoplastic resin. According to the invention, thermoplastic resins which are free from odor due to residual monomers and excellent in storage stability can be efficiently obtained by a simple process of bulk-polymerizing the composition (A). The process is not only easy and simple but also applicable to continuous production, thus being industrially advantageous. The crosslinked resins and crosslinked resin composite materials obtained according to the invention are excellent in electrical insulation properties, mechanical strengths, heat resistance, dielectric characteristics and so on, thus being useful as electrical materials or the like.

(57) 要約: 本発明は、(I) 分子内にメタセシス開環反応部位を2つ以上有する環状オレフィン ( $\alpha$ ) を全モノマー量に対して10重量%以上含有してなるモノマー液、又はノルボルネン系モノマー及び架橋剤を含有してなるモノマー液、(II)メタセシス重合触媒及び(III)連鎖移動剤を含む重合性組成物(A)を塊状重合した後架橋可能な熱可塑性樹脂の製造方法及びこの製造方法により得られる熱可塑性樹脂、並びにこの熱可塑性樹脂を必要により基材と積層し、熱可塑性樹脂(部分)を架橋する架橋樹脂、架橋樹脂複合材料の製造方法である。本発明によれば、重合性組成物(A)を塊状重合するという簡便な方法により、残留モノマーによる臭気の問題がなく、保存安定性に優れた熱可塑性樹脂を効率よく得ることができる。この製造方法は簡便であり、連続生産が可能であるので工業的に有利である。本発明により得られる架橋樹脂、架橋樹脂複合材料は、電気絶縁性、機械的強度、耐熱性、誘電特性等に優れ、電気材料等として有用である。

WO 2004/003052 A1

## 明 細 書

### 熱可塑性樹脂、架橋樹脂及び架橋樹脂複合材料の製造方法

#### 技 術 分 野

本発明は、後架橋可能な熱可塑性樹脂及びその製造方法、並びにこの熱可塑性樹脂を加熱溶融、架橋する工程を有する架橋樹脂及び架橋樹脂複合材料の製造方法に関する。

#### 背 景 技 術

従来、環状オレフィン等をメタセシス重合して得られる樹脂を硬化して成形体を得る方法が知られている。例えば、溶液重合で得られる熱可塑性ノルボルネン系樹脂等の熱可塑性樹脂を有機過酸化物等の架橋剤で架橋させて架橋成形品を得る方法や、メタセシス重合可能な環状オレフィン類を、ルテニウム等のカルベン錯体の存在下に無溶媒で反応させて半硬化状態の成形材を得た後、銅箔と積層して加熱・加圧を行なうことにより銅張積層板を得る方法等が提案されている。

前者の架橋成形品を得る方法として、特開平6-248164号公報には、熱可塑性水素化開環ノルボルネン系樹脂100重量部に対して、有機過酸化物0.001~30重量部、及び架橋助剤を有機過酸化物1重量部に対して0.1~10重量部を添加し、均一に分散させたノルボルネン系樹脂組成物を、フィルムやプリプレグに成形し、他の材料（基材）と積層した後、加熱加圧成形して架橋・熱融着させてなる架橋成形品を得る方法が記載されている。また、この文献には、得られる架橋成形品は、耐熱性、耐溶剤性、耐薬品性、耐湿性、耐水性、電気特性に優れ、層間絶縁膜、防湿層形成用フィルム等として有用であることも記載されている。

しかしながら、この文献に記載された方法は、熱可塑性樹脂組成物溶液を基材上に塗布し、溶媒を除去してシートを得た後、このシートを基材から剥離し、銅箔等と重ね合わせて熱プレスするものである。このため、工程数が多く煩雑であり、工業的生産規模で製造する上で必ずしも有利なものといえなかった。また、

残存溶剤により、銅箔が剥離したり、ガスが発生してフクレ等が生じるおそれがあった。

また、後者の環状オレフィンのメタセシス重合により銅張積層板を得る方法としては、特開 2001-71416 号公報に、メタセシス重合可能なシクロオレフィン類を、ルテニウム又はオスミウムのカルベン錯体の存在下に反応させて半硬化状態とした硬化可能な成形材を得た後、その成形材の少なくとも一方に銅箔を配置し、加熱と加圧を行なう銅張積層板の製造方法が記載されている。この方法は、原料シクロオレフィン類の重合（メタセシス）反応が完結していない状態（半硬化状態）で硬化可能な成形材を得る第 1 工程と、この成形材をさらに加熱して完全に硬化させる第 2 工程とに分けることにより、プレス成形機を使用して銅張積層板を効率よく製造することを可能としたものである。

しかしながら、上記方法では、半硬化状態の成形材を得たときに、未反応のモノマーが残存し、このものの臭気により作業環境が著しく悪化するという問題があった。また、半硬化状態の成形材を保存する間にも重合反応が進行し、成形材の硬度が変化するために、所望の形状の銅張積層板を得ることができない場合があった。

また、特表平 11-507962 号公報には、環状オレフィン類を、ルテニウムカルベン錯体及び架橋剤の存在下にメタセシス重合させて、ポリ環状オレフィンを製造し、次いで、後硬化（後架橋）させる方法が開示されている。

しかしながら、本発明者の知見によると、この方法によつては、得られたノルボルネン系樹脂と銅箔とを重ね合わせて熱プレスしても、後硬化前の樹脂が溶融・流動することなく、架橋反応のみが進行する。このため、層間密着性に優れる銅張積層板を製造することが困難であった。

本発明は、かかる実情の下になされたものであって、第 1 に、メタセシス重合触媒の存在下、環状オレフィンを塊状重合して得られる後架橋可能な熱可塑性樹脂であつて、残留モノマーによる臭気の問題がなく、加熱溶融時の流動性に優れ、かつ、保存安定性に優れる熱可塑性樹脂及びその製造方法を提供することを課題とする。本発明は第 2 に、前記熱可塑性樹脂を架橋して得られる架橋樹脂であ

って、電気絶縁性、機械的強度、耐熱性、誘電特性等に優れる架橋樹脂及びその製造方法を提供することを課題とする。また本発明は第3に、本発明の熱可塑性樹脂を基材と積層し、熱可塑性樹脂部分を架橋して得られる架橋樹脂複合材料であって、架橋樹脂と基材との密着性に優れ、電気材料等として有用な架橋樹脂複合材料の製造方法を提供することを課題とする。

## 発 明 の 開 示

本発明者は上記課題を解決すべく、環状オレフィン又はノルボルネン系モノマーをメタセシス重合触媒の存在下に塊状重合して、後架橋可能な熱可塑性樹脂を効率よく製造する方法について、鋭意研究を重ねた。

その結果、(i) 分子内にメタセシス開環反応部位を2つ以上有する環状オレフィン( $\alpha$ )を全モノマー量に対して10重量%以上含有してなるモノマー液、又はノルボルネン系モノマー及び架橋剤を含有してなるモノマー液を、メタセシス重合触媒の存在下に連鎖移動剤を共存させて塊状重合すると、残留モノマーによる臭気の問題がなく、加熱溶解時の流動性に優れ、かつ、保存安定性に優れる後架橋可能な熱可塑性樹脂を効率よく得ることができること、(ii) この熱可塑性樹脂を加熱溶解し、架橋することにより、電気絶縁性、機械的強度、耐熱性、誘電特性等に優れる架橋樹脂を効率よく得ることができること、(iii) 前記熱可塑性樹脂を他の材料と重ね合わせ、この熱可塑性樹脂を架橋することで、密着性に優れる架橋樹脂複合材料が効率よく得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

かくして本発明の第1によれば、下記(I)～(III)の成分を含む重合性組成物(A)を塊状重合することを特徴とする後架橋可能な熱可塑性樹脂の製造方法が提供される。

(I) : 分子内にメタセシス開環反応部位を2つ以上有する環状オレフィン( $\alpha$ )を全モノマー量に対して10重量%以上含有してなるモノマー液、又はノルボルネン系モノマー及び架橋剤を含有してなるモノマー液

(II) : メタセシス重合触媒

## (III) : 連鎖移動剤

すなわち、本発明の熱可塑性樹脂の製造方法は、

(1) 分子内にメタセシス開環反応部位を2つ以上有する環状オレフィン ( $\alpha$ ) を全モノマー量に対して10重量%以上含有してなるモノマー液、メタセシス重合触媒及び連鎖移動剤を含む重合性組成物 (A) を塊状重合するもの、又は、

(2) ノルボルネン系モノマー、メタセシス重合触媒、連鎖移動剤及び架橋剤を含む重合性組成物 (A) を塊状重合するもの、のいずれかである。

本発明の熱可塑性樹脂の製造方法は、塊状重合の重合時の最高温度が230℃未満であることが好ましく、重合反応率が80%以上であることが好ましい。

本発明の熱可塑性樹脂の製造方法においては、前記連鎖移動剤として、式： $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Q}$  (式中、Qはメタクリロイル基、アクリロイル基、ビニルシリル基、エポキシ基及びアミノ基から選ばれる基を少なくとも一つ有する基を示す。

) で表される化合物を用いるのが好ましい。

本発明の熱可塑性樹脂の製造方法において、前記(1)の場合には、前記環状オレフィン ( $\alpha$ ) として、ジシクロペンタジエンを用いるのが好ましい。

本発明の熱可塑性樹脂の製造方法において、前記(2)の場合には、前記ノルボルネン系モノマーとして、カルボキシル基又は酸無水物基を有するノルボルネン系モノマーを含むノルボルネン系モノマー混合物を用い、かつ前記架橋剤としてエポキシ化合物を用いるのが好ましい。また、前記(2)の他の例として、前記架橋剤としてラジカル発生剤を用い、該ラジカル発生剤の1分間半減期温度以下の反応温度で、重合性組成物 (A) を塊状重合するのが好ましく、前記重合性組成物 (A) として、さらにラジカル架橋遅延剤を含むものを用いるのがより好ましい。

本発明の第2によれば、本発明の製造方法により得られる後架橋可能な熱可塑性樹脂が提供される。

本発明の熱可塑性樹脂は、前記重合性組成物 (A) を支持体上で塊状重合することにより、フィルム状に成形して得られるものが好ましく、前記支持体が、金属箔又は樹脂フィルムであるものがより好ましい。

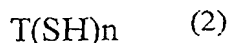
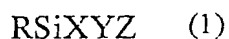
本発明の熱可塑性樹脂は、前記重合性組成物（A）を型内で塊状重合することにより、所定の形状に成形して得られるものが好ましい。

本発明の熱可塑性樹脂は、前記重合性組成物（A）を繊維材料に含浸させた後、塊状重合して得られるものが好ましい。

本発明の第3によれば、本発明の熱可塑性樹脂を架橋する工程を有する架橋樹脂の製造方法が提供される。

本発明の第4によれば、本発明の熱可塑性樹脂を基材と積層し、熱可塑性樹脂部分を架橋する工程を有する架橋樹脂複合材料の製造方法が提供される。

本発明の架橋樹脂複合材料の製造方法においては、前記基材として金属箔を用いるのがより好ましく、前記金属箔として、下記式（1）で表されるシランカップリング剤、又は下記式（2）で表されるチオール系カップリング剤で処理されたものを用いるのがより好ましい。



（式中、Rは、末端に二重結合、メルカプト基又はアミノ基のいずれかを有する基を表し、X、Yは、それぞれ独立して加水分解性基、水酸基又はアルキル基を表し、Zは加水分解性基又は水酸基を表す。Tは、芳香環、脂肪族環、複素環又は脂肪族鎖のいずれかを表し、nは2以上の整数を表す。）

また、本発明の架橋樹脂複合材料の製造方法においては、前記基材としてプリント配線板を用いるのが好ましい、

### 発明を実施するための最良の形態

以下、本発明を、1）後架橋可能な熱可塑性樹脂の製造方法及びこの製造方法により得られる熱可塑性樹脂、2）架橋樹脂の製造方法、並びに3）架橋樹脂複合材料の製造方法に項分けして詳細に説明する。

#### 1）後架橋可能な熱可塑性樹脂の製造方法及び熱可塑性樹脂

本発明の後架橋可能な熱可塑性樹脂の製造方法は、（I）分子内にメタセシス開環反応部位を2つ以上有する環状オレフィン（ $\alpha$ ）を全モノマー量に対して1

0重量%以上含有してなるモノマー液、又はノルボルネン系モノマー及び架橋剤を含有してなるモノマー液、(II)メタセシス重合触媒、及び(III)連鎖移動剤を含む重合性組成物(A)を塊状重合することを特徴とする。

(I)モノマー液

本発明においては、モノマー液として、分子内にメタセシス開環反応部位を2つ以上有する環状オレフィン( $\alpha$ )を全モノマー量に対して10重量%以上含有してなるモノマー液(以下、「モノマー液1」という)、又はノルボルネン系モノマー及び架橋剤を含有してなるモノマー液(以下、「モノマー液2」という)のいずれかを用いる。

(モノマー液1)

モノマー液1は、分子内にメタセシス開環反応部位を2つ以上有する環状オレフィン( $\alpha$ )を全モノマー量に対して10重量%以上含有してなる。

環状オレフィン( $\alpha$ )は、分子内にメタセシス開環反応部位を2つ以上有する環構造をもつオレフィン化合物である。ここで、「メタセシス開環反応部位」とは、炭素-炭素二重結合であって、メタセシス反応によって該二重結合が開裂して開環する部位をいう。

メタセシス開環反応部位を有する環構造をもつオレフィン化合物としては、例えば、シクロブテン環、シクロペンテン環、シクロヘキセン環、シクロヘプテン環、シクロオクテン環、シクロドデセン環、ビスクロ[2.2.1]ヘプテン環等が挙げられる。

環状オレフィン( $\alpha$ )としては、例えば、メタセシス開環反応部位を有する環構造の1種からなる単環化合物、該環構造の1種又は2種以上からなる縮合環化合物、前記環構造の1種又は2種以上が結合してなる多環化合物等が挙げられる。

環状オレフィン( $\alpha$ )の炭素数は特に制限されないが、通常7~30、好ましくは7~20である。また、環状オレフィン( $\alpha$ )のメタセシス反応部位の数は、2以上であれば特に制約されないが、通常2~5、好ましくは2~4である。

本発明に用いる環状オレフィン( $\alpha$ )としては、前記2つ以上のメタセシス開



環反応部位が含まれる環構造が異なるものであるのが好ましい。このような環状オレフィン ( $\alpha$ ) を用いると、各々の開環反応部位の反応性が異なるので、一方の開環反応部位のみが開環重合反応に関与し、他方は未反応のまま、得られる熱可塑性樹脂中に残存して後架橋時にメタセシス架橋反応に関与する。そのため残留モノマーが少なく（重合反応率が高く）、保存安定性に優れる後架橋可能な熱可塑性樹脂を効率よく得ることができる。

環状オレフィン ( $\alpha$ ) の具体例としては、下記の (a) ~ (c) に示すもの等が挙げられる。

(a) 同一又は相異なるシクロオレフィン環の縮合環を有する縮合環化合物。

ペンタシクロ [6. 5. 1. 1<sup>3</sup>. 6. 0<sup>2</sup>. 7. 0<sup>9</sup>. 1<sup>3</sup>] ペンタデカー4, 10-ジエン、ペンタシクロ [9. 2. 1. 1<sup>4</sup>. 7. 0<sup>2</sup>. 1<sup>0</sup>. 0<sup>3</sup>. 8] ペンタデカー5, 12-ジエン、ジシクロペンタジエン、テトラシクロ [6. 2. 1. 1<sup>3</sup>. 6. 0<sup>2</sup>. 7] ドデカー4, 9-ジエン、トリシクロ [12. 2. 1. 0<sup>2</sup>. 1<sup>3</sup>] ヘプタデカー5, 9, 15-トリエン、テトラシクロ [9. 2. 1. 0<sup>2</sup>. 1<sup>0</sup>. 0<sup>4</sup>. 8] テトラデカー5, 12-ジエン、ペンタシクロ [9. 2. 1. 1<sup>3</sup>. 9. 0<sup>2</sup>. 1<sup>0</sup>. 0<sup>4</sup>. 8] ペンタデカー5, 12-ジエン、ノルボルナジエン、ビシクロ [6. 2. 0] デカー4, 9-ジエン、ビシクロ [6. 3. 0] ウンデカー4, 9-ジエン、トリシクロ [8. 2. 1. 0<sup>2</sup>. 9] トリデカー5, 11-ジエン。

(b) 同一又は相異なるシクロオレフィン環が単結合で結合してなる多環化合物。

9-シクロヘキセニルテトラシクロ [6. 2. 1. 1<sup>3</sup>. 6. 0<sup>2</sup>. 7] ドデカー4-エン、9-シクロペンテニルテトラシクロ [6. 2. 1. 1<sup>3</sup>. 6. 0<sup>2</sup>. 7] ドデカー4-エン、5-シクロヘキセニル-2-ノルボルネン、5-シクロペンテニル-2-ノルボルネン、5, 5'-ビー (2-ノルボルネン)、5-シクロオクテニル-2-ノルボルネン、5-ノルボルネン-2-カルボン酸-3-シクロペンテン-1-イル、5-ノルボルネン-2-カルボン酸-5-ノルボルネン-2-イル。

(c) 上記 (a) 及び (b) に示す化合物において、任意の位置に、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基等のアルキル基；メチリデン基、エチリデン基、プロピリデン基、ブチリデン基等のアルキリデン基；フェニル基、ナフチル基等の芳香族炭化水素基；カルボキシ基；メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基、ブトキシカルボニル基等のアルコキシカルボニル基；酸無水物基；シアノ基；等の置換基を少なくとも1個有する化合物。

これらの化合物は1種単独で、あるいは2種以上を組み合わせ、環状オレフィン ( $\alpha$ ) として用いることができる。

これらの中でも、入手が容易で、メタセシス重合反応率が高く保存安定性に優れた熱可塑性樹脂が得られる観点から、ジシクロペンタジエンを環状オレフィン ( $\alpha$ ) として用いるのが特に好ましい。

環状オレフィン ( $\alpha$ ) の含有量は、全モノマー量に対して10重量%以上、好ましくは20重量%以上、より好ましくは30重量%以上である。環状オレフィン ( $\alpha$ ) の含有量が10重量%未満である場合には、後架橋が困難となる。

モノマー液1には、前記環状オレフィン ( $\alpha$ ) に加えて、分子内にメタセシス開環反応部位を1つ有する環状オレフィン ( $\beta$ ) を添加することができる。

環状オレフィン ( $\beta$ ) の好ましい具体例としては、ノルボルネン系モノマー；シクロブテン、シクロオクテン、1, 5-シクロオクタジエン等の単環オレフィン類；等が挙げられる。これらは、アルキル基、アルケニル基、アルキリデン基、アリール基等の炭化水素基や、極性基によって置換されていてもよい。

ノルボルネン系モノマーの具体例としては、テトラシクロ [6. 2. 1. 1<sup>3</sup>. 6. 0<sup>2</sup>. 7] ドデカー4-エン、9-メチルテトラシクロ [6. 2. 1. 1<sup>3</sup>. 6. 0<sup>2</sup>. 7] ドデカー4-エン、9-エチルテトラシクロ [6. 2. 1. 1<sup>3</sup>. 6. 0<sup>2</sup>. 7] ドデカー4-エン、9-シクロヘキシルテトラシクロ [6. 2. 1. 1<sup>3</sup>. 6. 0<sup>2</sup>. 7] ドデカー4-エン、9-シクロペンチルテトラシクロ [6. 2. 1. 1<sup>3</sup>. 6. 0<sup>2</sup>. 7] ドデカー4-エン、9-メチレンテトラシクロ [6. 2. 1. 1<sup>3</sup>. 6. 0<sup>2</sup>. 7] ドデカー4-エン、9-エチリ

デンテトラシクロ [6. 2. 1. 1<sup>3</sup>. 6. 0<sup>2</sup>. 7] ドデカ-4-エン、9-  
 ビニルテトラシクロ [6. 2. 1. 1<sup>3</sup>. 6. 0<sup>2</sup>. 7] ドデカ-4-エン、9-  
 プロペニルテトラシクロ [6. 2. 1. 1<sup>3</sup>. 6. 0<sup>2</sup>. 7] ドデカ-4-エン、  
 9-フェニルテトラシクロ [6. 2. 1. 1<sup>3</sup>. 6. 0<sup>2</sup>. 7] ドデカ-4-  
 エン、テトラシクロ [6. 2. 1. 1<sup>3</sup>. 6. 0<sup>2</sup>. 7] ドデカ-9-エン-  
 4-カルボン酸メチル、4-メチルテトラシクロ [6. 2. 1. 1<sup>3</sup>. 6. 0<sup>2</sup>.  
 7] ドデカ-9-エン-4-カルボン酸メチル、テトラシクロ [6. 2. 1.  
 1<sup>3</sup>. 6. 0<sup>2</sup>. 7] ドデカ-9-エン-4-メタノール、テトラシクロ [6.  
 2. 1. 1<sup>3</sup>. 6. 0<sup>2</sup>. 7] ドデカ-9-エン-4-オール、テトラシクロ [6.  
 2. 1. 1<sup>3</sup>. 6. 0<sup>2</sup>. 7] ドデカ-9-エン-4-カルボン酸、テトラ  
 シクロ [6. 2. 1. 1<sup>3</sup>. 6. 0<sup>2</sup>. 7] ドデカ-9-エン-4, 5-ジカル  
 ボン酸、テトラシクロ [6. 2. 1. 1<sup>3</sup>. 6. 0<sup>2</sup>. 7] ドデカ-9-エン-  
 4, 5-ジカルボン酸無水物、テトラシクロ [6. 2. 1. 1<sup>3</sup>. 6. 0<sup>2</sup>. 7  
 ] ドデカ-9-エン-4-カルボニトリル、テトラシクロ [6. 2. 1. 1<sup>3</sup>.  
 6. 0<sup>2</sup>. 7] ドデカ-9-エン-4-カルバルデヒド、テトラシクロ [6. 2  
 . 1. 1<sup>3</sup>. 6. 0<sup>2</sup>. 7] ドデカ-9-エン-4-カルボキサミド、テトラシ  
 クロ [6. 2. 1. 1<sup>3</sup>. 6. 0<sup>2</sup>. 7] ドデカ-9-エン-4, 5-ジカルボ  
 ン酸イミド、9-クロロテトラシクロ [6. 2. 1. 1<sup>3</sup>. 6. 0<sup>2</sup>. 7] ドデ  
 カ-4-エン、4-トリメトキシシリルテトラシクロ [6. 2. 1. 1<sup>3</sup>. 6.  
 0<sup>2</sup>. 7] ドデカ-9-エン、9-アセチルテトラシクロ [6. 2. 1. 1<sup>3</sup>.  
 6. 0<sup>2</sup>. 7] ドデカ-4-エン等のテトラシクロドデセン類；

トリシクロ [5. 2. 1. 0<sup>2</sup>. 6] デカ-8-エン、2-ノルボルネン、5-  
 メチル-2-ノルボルネン、5-エチル-2-ノルボルネン、5-ブチル-2-  
 ノルボルネン、5-ヘキシル-2-ノルボルネン、5-デシル-2-ノルボル  
 ネン、5-シクロヘキシル-2-ノルボルネン、5-シクロペンチル-2-ノル  
 ボルネン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、5-ビニル-2-ノルボルネン  
 、5-プロペニル-2-ノルボルネン、5-フェニル-2-ノルボルネン、テト  
 ラシクロ [9. 2. 1. 0<sup>2</sup>. 1<sup>0</sup>. 0<sup>3</sup>. 8] テトラデカ-3, 5, 7, 12

ーテトラエン（1，4-メタノー1，4，4a，9a-テトラヒドロ-9H-フルオレンともいう）、テトラシクロ[10.2.1.0<sup>2.1</sup>.0<sup>4.9</sup>]ペンタデカー4，6，8，13-テトラエン（1，4-メタノー1，4，4a，9，9a，10-ヘキサヒドロアントラセンともいう）、5-ノルボルネン-2-カルボン酸メチル、5-ノルボルネン-2-カルボン酸エチル、2-メチル-5-ノルボルネン-2-カルボン酸メチル、2-メチル-5-ノルボルネン-2-カルボン酸エチル、酢酸5-ノルボルネン-2-イル、酢酸2-メチル-5-ノルボルネン-2-イル、アクリル酸5-ノルボルネン-2-イル、メタクリル酸5-ノルボルネン-2-イル、5-ノルボルネン-2-カルボン酸、5-ノルボルネン-2，3-ジカルボン酸、5-ノルボルネン-2，3-ジカルボン酸無水物、5-ノルボルネン-2-メタノール、5-ノルボルネン-2，3-ジメタノール、5-ノルボルネン-2，2-ジメタノール、5-ノルボルネン-2-オール、5-ノルボルネン-2-カルボニトリル、5-ノルボルネン-2-カルバルデヒド、5-ノルボルネン-2-カルボキサミド、2-アセチル-5-ノルボルネン、3-メトキシカルボニル-5-ノルボルネン-2-カルボン酸等のノルボルネン類；

7-オキサー2-ノルボルネン、5-メチル-7-オキサー2-ノルボルネン、5-エチル-7-オキサー2-ノルボルネン、5-ブチル-7-オキサー2-ノルボルネン、5-ヘキシル-7-オキサー2-ノルボルネン、5-シクロヘキシル-7-オキサー2-ノルボルネン、5-エチリデン-7-オキサー2-ノルボルネン、5-フェニル-7-オキサー2-ノルボルネン、7-オキサー5-ノルボルネン-2-カルボン酸メチル、酢酸7-オキサー5-ノルボルネン-2-イル、メタクリル酸7-オキサー5-ノルボルネン-2-イル等のオキサノルボルネン類；

ヘキサシクロ[6.6.1.1<sup>3.6</sup>.1<sup>10.13</sup>.0<sup>2.7</sup>.0<sup>9.14</sup>]ヘプタデカー4-エン等の五環体以上の環状オレフィン類；等が挙げられる。

これらの化合物は1種単独で、あるいは2種以上を組み合わせ、環状オレフィン（β）として用いることができる。

(モノマー液2)

モノマー液2は、ノルボルネン系モノマー及び架橋剤を含有してなる。

ノルボルネン系モノマーとしては、環状オレフィン ( $\beta$ ) に例示したノルボルネン系モノマーをいずれも用いることができる。また、環状オレフィン ( $\alpha$ ) に例示したのももビシクロ [2. 2. 1] ヘプテン環を有するものであればいずれも用いることもできる。

ノルボルネン系モノマーは1種単独で用いることができるが、2種以上を混合したノルボルネン系モノマー混合物を用いることもできる。2種以上のモノマーを併用し、そのブレンド比を変化させることで、得られる熱可塑性樹脂のガラス転移温度や熔融温度を自由に制御することが可能である。

また本発明においては、シクロブテン、シクロペンテン、シクロオクテン、シクロドデセン、1, 5-シクロオクタジエン等の単環シクロオレフィン及び置換基を有するそれらの誘導体を上記ノルボルネン系モノマーに添加したノルボルネン系モノマー混合物を、モノマー液2として使用することもできる。単環シクロオレフィン類及びそれらの誘導体の添加量は、ノルボルネン系モノマー混合物の全量に対して、好ましくは40重量%以下、より好ましくは20重量%以下である。添加量が40重量%を超えると、塊状重合により得られる重合体が樹脂ではなく、エラストマーとなる場合があるため好ましくない。

これらの中でも、後述する架橋剤としてエポキシ化合物を使用する場合には、架橋樹脂が効率よく得られることから、ノルボルネン系モノマーとして、カルボキシル基又は酸無水物基を有するノルボルネン系モノマーを含むノルボルネン系モノマー混合物を用いるのが好ましい。該ノルボルネン系モノマー混合物中のカルボキシル基又は酸無水物基を有するノルボルネン系モノマーの含有量は、好ましくは1モル%以上、より好ましくは5モル%以上である。

本発明に用いる架橋剤は、ノルボルネン系モノマーが塊状重合してなる熱可塑性樹脂の官能基と架橋反応して架橋樹脂を生じせしめるものである。官能基としては、例えば、炭素-炭素二重結合、カルボン酸基、酸無水物基、水酸基、アミノ基、活性ハロゲン原子、エポキシ基が挙げられる。

架橋剤としては、ラジカル発生剤、エポキシ化合物、イソシアネート基含有化合物、カルボキシル基含有化合物、酸無水物基含有化合物、アミノ基含有化合物、ルイス酸等が挙げられる。これらの架橋剤は1種単独で、あるいは2種以上を組み合わせ用いることができる。これらの中でも、ラジカル発生剤、エポキシ化合物、イソシアネート基含有化合物、カルボキシル基含有化合物、酸無水物基含有化合物の使用が好ましく、ラジカル発生剤、エポキシ化合物、イソシアネート基含有化合物の使用がより好ましく、ラジカル発生剤又はエポキシ化合物の使用が特に好ましい。

ラジカル発生剤としては、有機過酸化物やジアゾ化合物等が挙げられる。有機過酸化物としては特に限定されないが、例えば、*t*-ブチルヒドロペルオキシド、*p*-メンタンヒドロペルオキシド、クメンヒドロペルオキシド等のヒドロペルオキシド類；ジクミルペルオキシド、*t*-ブチルクミルペルオキシド、 $\alpha, \alpha'$ -ビス(*t*-ブチルペルオキシ-*m*-イソプロピル)ベンゼン、ジ-*t*-ブチルペルオキシド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(*t*-ブチルペルオキシ)-3-ヘキシン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(*t*-ブチルペルオキシ)ヘキサン等のジアルキルペルオキシド類；ジプロピオニルペルオキシド、ベンゾイルペルオキシド等のジアシルペルオキシド類；2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(*t*-ブチルペルオキシ)ヘキサン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(*t*-ブチルペルオキシ)ヘキシン-3, 1, 3-ジ(*t*-ブチルペルオキシイソプロピル)ベンゼン等のペルオキシケタール類；*t*-ブチルペルオキシアセテート、*t*-ブチルペルオキシベンゾエート等のペルオキシエステル類；*t*-ブチルペルオキシイソプロピルカルボナート、ジ(イソプロピルペルオキシ)ジカルボナート等のペルオキシカルボナート等のケトンペルオキシド類；*t*-ブチルトリメチルシリルペルオキシド等のアルキルシリルペルオキサシド；が挙げられる。なかでも、メタセシス重合反応に対する障害が少ない点で、ジアルキルペルオキシドが好ましい。

ジアゾ化合物としては、4, 4'-ビスアジドベンザル(4-メチル)シクロヘキサノン、4, 4'-ジアジドカルコン、2, 6-ビス(4'-アジドベンザル)シクロヘキサノン、2, 6-ビス(4'-アジドベンザル)-4-メチルシク

ロヘキサノン、4, 4'-ジアジドジフェニルスルホン、4, 4'-ジアジドジフェニルメタン、2, 2'-ジアジドスチルベン等が挙げられる。

エポキシ化合物としては、フェノールノボラック型エポキシ化合物、クレゾールノボラック型エポキシ化合物、クレゾール型エポキシ化合物、ビスフェノールA型エポキシ化合物、ビスフェノールF型エポキシ化合物、臭素化ビスフェノールA型エポキシ化合物、臭素化ビスフェノールF型エポキシ化合物、水素添加ビスフェノールA型エポキシ化合物等のグリシジルエーテル型エポキシ化合物；脂環式エポキシ化合物、グリシジルエステル型エポキシ化合物、グリシジルアミン型エポキシ化合物、イソシアヌレート型エポキシ化合物等の多価エポキシ化合物；等の分子内に二以上のエポキシ基を有する化合物等が挙げられる。

イソシアネート基含有化合物としては、パラフェニレンジイソシアネート、2, 6-トルエンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート等の分子内に二以上のイソシアネート基を有する化合物等が挙げられる。

カルボキシル基含有化合物としては、フマル酸、フタル酸、マレイン酸、トリメリット酸、ハイミック酸、テレフタル酸、イソフタル酸、アジピン酸、セバチン酸等の分子内に二以上のカルボキシル基を有する化合物等が挙げられる。

酸無水物基含有化合物としては、無水マレイン酸、無水フタル酸、無水ピロペリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物、ナジック酸無水物、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸無水物、無水マレイン酸変性ポリプロピレン等が挙げられる。

ルイス酸としては、四塩化珪素、塩酸、硫酸、塩化第二鉄、塩化アルミニウム、塩化第二スズ、四塩化チタン等が挙げられる。

アミノ基含有化合物としては、トリメチルヘキサメチレンジアミン、エチレンジアミン、1, 4-ジアミノブタン等の脂肪族ジアミン類；トリエチレンテトラミン、ペンタエチレンヘキサミン、アミノエチルエタノールアミン等の脂肪族ポリアミン類；フェニレンジアミン、4, 4'-メチレンジアニリン、トルエンジアミン、ジアミノジトリルスルホン等の芳香族アミン類；等の分子内に二以上のアミノ基を有する化合物等が挙げられる。

本発明においては、熱可塑性樹脂のどの場所（架橋部位）で架橋させるかにより、用いる架橋剤を使い分けることができる。例えば、炭素－炭素二重結合部分で架橋させる場合にはラジカル発生剤を使用することができる。また、カルボキシル基や酸無水物基を有する熱可塑性樹脂を架橋させる場合にはエポキシ化合物を使用することができ、水酸基を有する熱可塑性樹脂を架橋させる場合には、イソシアネート基を含有する化合物を使用でき、エポキシ基を含有する熱可塑性樹脂を架橋させる場合には、カルボキシル基含有化合物や酸無水物基含有化合物を使用することができる。その他、カチオンの架橋させたい場合には、ルイス酸を架橋剤として使用することもできる。

架橋剤の使用量は特に限定されず、用いる架橋剤の種類に応じて、適宜設定することができる。例えば、架橋剤としてラジカル発生剤を使用する場合には、架橋剤の使用量は、ノルボルネン系モノマー100重量部に対して、通常0.1～10重量部、好ましくは0.5～5重量部である。また、架橋剤としてエポキシ化合物を使用する場合には、ノルボルネン系モノマー100重量部に対して、通常1～100重量部、好ましくは5～50重量部である。架橋剤の添加量があまりに少ないと架橋が不十分となり、高い架橋密度の架橋樹脂が得られなくなるおそれがある。使用量が多すぎる場合には、架橋効果が飽和する一方で、所望の物性を有する熱可塑性樹脂及び架橋樹脂が得られなくなるおそれがある。

また本発明においては、架橋効果を向上させるために、架橋助剤を架橋剤とともに併用することができる。架橋助剤としては特に制限なく、公知の架橋助剤を使用できる。例えば、p-キノンジオキシム等のジオキシム化合物；ラウリルメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート等のメタクリレート化合物；ジアリルフマレート等のフマル酸化合物；ジアリルフタレート等のフタル酸化合物、トリアリルシアヌレート等のシアヌル酸化合物；マレイミド等のイミド化合物；等が挙げられる。架橋助剤の使用量は特に制限されないが、ノルボルネン系モノマー100重量部に対して、通常0～100重量部、好ましくは0～50重量部である。

本発明において、架橋剤としてラジカル発生剤を用いる場合には、重合性組成



物 (A) にラジカル架橋遅延剤を含有させるのが好ましい。ラジカル架橋遅延剤は、一般的にラジカル捕捉機能を有する化合物であり、ラジカル発生剤によるラジカル架橋反応を遅らせる効果を有するものである。重合性組成物 (A) にラジカル架橋遅延剤を添加することにより、熱可塑性樹脂を積層する場合の流動性及び熱可塑性樹脂の保存安定性を向上させることができる。

用いるラジカル架橋遅延剤としては、4-メトキシフェノール、4-エトキシフェノール、3-tert-ブチル-4-ヒドロキシアニソール、2-tert-ブチル-4-ヒドロキシアニソール、3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシアニソール等のアルコキシフェノール類；ヒドロキノン、2-メチルヒドロキノン、2, 5-ジメチルヒドロキノン、2-tert-ブチルヒドロキノン、2, 5-ジ-tert-ブチルヒドロキノン、2, 5-ジ-tert-アミルヒドロキノン、2, 5-ビス (1, 1-ジメチルブチル) ヒドロキノン、2, 5-ビス (1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル) ヒドロキノン等のヒドロキノン類；カテコール、4-tert-ブチルカテコール、3, 5-ジ-tert-ブチルカテコール等のカテコール類；ベンゾキノン、ナフトキノン、メチルベンゾキノン等のベンゾキノン類；等が挙げられる。これらの中でも、アルコキシフェノール類、カテコール類、ベンゾキノン類が好ましく、アルコキシフェノール類が特に好ましい。

ラジカル架橋遅延剤の含有量は、ラジカル発生剤1モルに対して、通常0.001~1モル、好ましくは0.01~1モルである。

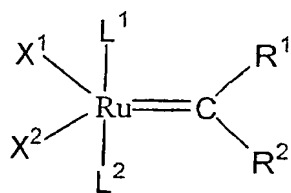
## (II) メタセシス重合触媒

本発明に用いるメタセシス重合触媒は、前記環状オレフィン ( $\alpha$ ) およびノルボルネン系モノマーを、メタセシス開環重合させるものであれば特に限定されない。用いるメタセシス重合触媒としては、遷移金属原子を中心原子として、複数のイオン、原子、多原子イオン及び／又は化合物が結合してなる錯体が挙げられる。遷移金属原子としては、5族、6族及び8族 (長周期型周期表、以下同じ) の原子が使用される。それぞれの族の原子は特に限定されないが、5族の原子としては例えばタンタルが挙げられ、6族の原子としては、例えばモリブデンやタングステンが挙げられ、8族の原子としては、例えばルテニウムやオスミウムが

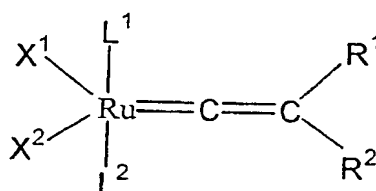
挙げられる。

これらの中でも、8族のルテニウムやオスミウムの錯体をメタセシス重合触媒として用いることが好ましく、ルテニウムカルベン錯体が特に好ましい。ルテニウムカルベン錯体は、塊状重合時の触媒活性が優れるため、後架橋可能な熱可塑性樹脂の生産性に優れ、得られる熱可塑性樹脂の臭気（未反応のモノマーに由来する）が少なく生産性に優れる。また、酸素や空気中の水分に対して比較的安定であって、失活しにくいので、大気下でも生産が可能である。

ルテニウムカルベン錯体は、下記の式（3）又は式（4）で表されるものである。



(3)



(4)

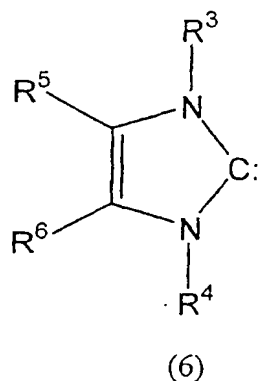
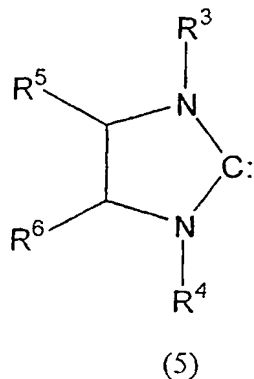
式（3）及び（4）において、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$  は、それぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、又はハロゲン原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、リン原子若しくは珪素原子を含んでもよい $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ の炭化水素基を表す。 $\text{X}^1$ 、 $\text{X}^2$  は、それぞれ独立して任意のアニオン性配位子を示す。 $\text{L}^1$ 、 $\text{L}^2$  はそれぞれ独立して、ヘテロ原子含有カルベン化合物又は中性電子供与性化合物を表す。また、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{X}^1$ 、 $\text{X}^2$ 、 $\text{L}^1$  及び $\text{L}^2$  は、任意の組合せで互いに結合して多座キレート化配位子を形成してもよい。

ヘテロ原子とは、周期律表第15族及び第16族の原子を意味し、具体的には、N、O、P、S、As、Se原子等が挙げられる。これらの中でも、安定なカルベン化合物が得られる観点から、N、O、P、S原子等が好ましく、N原子が特に好ましい。

ヘテロ原子含有カルベン化合物は、カルベン炭素の両側にヘテロ原子が隣接して結合していることが好ましく、さらにカルベン炭素原子とその両側のヘテロ原子とを含むヘテロ環が構成されているものがより好ましい。また、カルベン炭素

に隣接するヘテロ原子には嵩高い置換基を有していることが好ましい。

ヘテロ原子含有カルベン化合物の例としては、下記の式(5)又は式(6)で示される化合物が挙げられる。



(式中、 $R^3 \sim R^6$  は、それぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、又はハロゲン原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、リン原子若しくは珪素原子を含んでもよい $C_1 \sim C_{20}$ の炭化水素基を表す。また、 $R^3 \sim R^6$  は任意の組合せで互いに結合して環を形成していてもよい。)

前記式(5)及び(6)で表される化合物の具体例としては、1, 3-ジメシチルイミダゾリジン-2-イリデン、1, 3-ジ(1-アダマンチル)イミダゾリジン-2-イリデン、1-シクロヘキシル-3-メシチルイミダゾリジン-2-イリデン、1, 3-ジメシチルオクタヒドロベンズイミダゾール-2-イリデン、1, 3-ジイソプロピル-4-イミダゾリン-2-イリデン、1, 3-ジ(1-フェニルエチル)-4-イミダゾリン-2-イリデン、1, 3-ジメシチル-2, 3-ジヒドロベンズイミダゾール-2-イリデン等が挙げられる。

また、前記式(5)及び式(6)で示される化合物のほかに、1, 3, 4-トリフェニル-2, 3, 4, 5-テトラヒドロ-1H-1, 2, 4-トリアゾール-5-イリデン、1, 3-ジシクロヘキシルヘキサヒドロピリミジン-2-イリデン、N, N, N', N'-テトライソプロピルホルムアミジニリデン、1, 3, 4-トリフェニル-4, 5-ジヒドロ-1H-1, 2, 4-トリアゾール-5-イリデン、3-(2, 6-ジイソプロピルフェニル)-2, 3-ジヒドロチアゾール-2-イリデン等のヘテロ原子含有カルベン化合物も用い得る。

前記式(3)及び式(4)において、アニオン(陰イオン)性配位子 $X^1$ 、 $X^2$ は、中心金属から引き離されたときに負の電荷を持つ配位子であり、例えば、F、Cl、Br、I等のハロゲン原子、ジケトネート基、置換シクロペンタジエニル基、アルコキシ基、アリアルオキシ基、カルボキシ基等を挙げることができる。これらの中でもハロゲン原子が好ましく、塩素原子がより好ましい。

また、中性の電子供与性化合物は、中心金属から引き離されたときに中性の電荷を持つ配位子であればいかなるものでもよい。その具体例としては、カルボニル、アミン類、ピリジン類、エーテル類、ニトリル類、エステル類、ホスフィン類、チオエーテル類、芳香族化合物、オレフィン類、イソシアニド類、チオシアネート類等が挙げられる。これらの中でも、ホスフィン類、エーテル類及びピリジン類が好ましく、トリアルキルホスフィンがより好ましい。

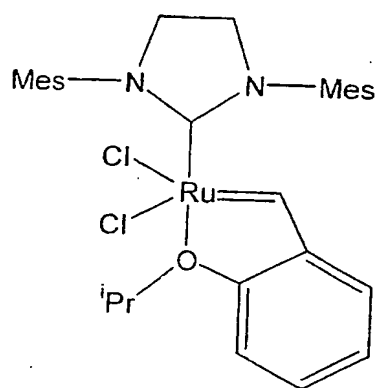
前記式(3)で表される錯体化合物としては、例えば、ベンジリデン(1, 3-ジメシチルイミダゾリジン-2-イリデン)(トリシクロヘキシルホスフィン)ルテニウムジクロリド、(1, 3-ジメシチルイミダゾリジン-2-イリデン)(3-メチル-2-ブテン-1-イリデン)(トリシクロペンチルホスフィン)ルテニウムジクロリド、ベンジリデン(1, 3-ジメシチル-オクタヒドロベンズイミダゾール-2-イリデン)(トリシクロヘキシルホスフィン)ルテニウムジクロリド、ベンジリデン[1, 3-ジ(1-フェニルエチル)-4-イミダゾリン-2-イリデン](トリシクロヘキシルホスフィン)ルテニウムジクロリド、ベンジリデン(1, 3-ジメシチル-2, 3-ジヒドロベンズイミダゾール-2-イリデン)(トリシクロヘキシルホスフィン)ルテニウムジクロリド、ベンジリデン(トリシクロヘキシルホスフィン)(1, 3, 4-トリフェニル-2, 3, 4, 5-テトラヒドロ-1H-1, 2, 4-トリアゾール-5-イリデン)ルテニウムジクロリド、(1, 3-ジイソプロピルヘキサヒドロピリミジン-2-イリデン)(エトキシメチレン)(トリシクロヘキシルホスフィン)ルテニウムジクロリド、ベンジリデン(1, 3-ジメシチルイミダゾリジン-2-イリデン)ピリジンルテニウムジクロリド、(1, 3-ジメシチルイミダゾリジン-2-イリデン)(2-フェニルエチリデン)(トリシクロヘキシルホスフィン)

ルテニウムジクロリド、(1, 3-ジメチル-4-イミダゾリン-2-イリデン) (2-フェニルエチリデン) (トリシクロヘキシルホスフィン) ルテニウムジクロリド等のヘテロ原子含有カルベン化合物と中性の電子供与性化合物が結合したルテニウム錯体化合物；

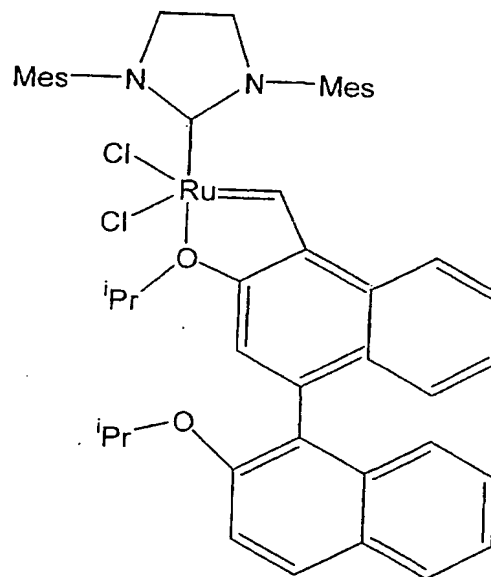
ベンジリデンビス (トリシクロヘキシルホスフィン) ルテニウムジクロリド、(3-メチル-2-ブテン-1-イリデン) ビス (トリシクロペンチルホスフィン) ルテニウムジクロリド等の2つの中性電子供与性化合物が結合したルテニウム化合物；

ベンジリデンビス (1, 3-ジシクロヘキシルイミダゾリジン-2-イリデン) ルテニウムジクロリド、ベンジリデンビス (1, 3-ジイソプロピル-4-イミダゾリン-2-イリデン) ルテニウムジクロリド等の2つのヘテロ原子含有カルベン化合物が結合したルテニウム錯体化合物；等が挙げられる。

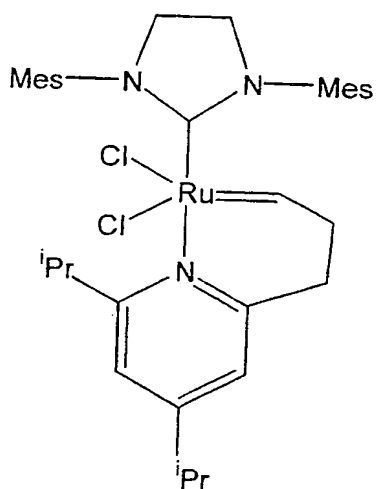
また、前記式 (3) において、 $R^1$  と  $L^1$  が結合している錯体化合物として、下記の (7) ~ (9) で表される化合物が挙げられる。



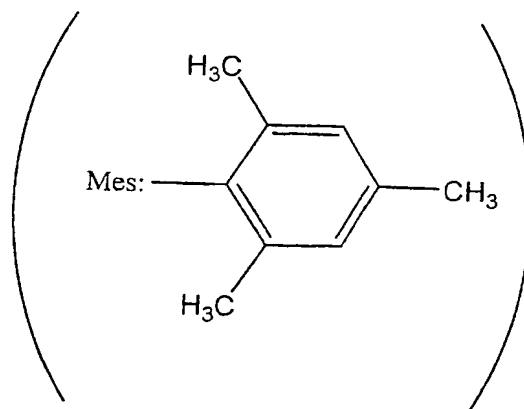
(7)



(8)



(9)



前記式 (4) で表される錯体化合物としては、例えば、(1, 3-ジメシチルイミダゾリジン-2-イリデン) (フェニルビニリデン) (トリシクロヘキシルホスフィン) ルテニウムジクロリド、(t-ブチルビニリデン) (1, 3-ジイソプロピル-4-イミダゾリジン-2-イリデン) (トリシクロペンチルホスフィン) ルテニウムジクロリド、ビス (1, 3-ジシクロヘキシル-4-イミダゾリジン-2-イリデン) フェニルビニリデンルテニウムジクロリド等が挙げられる。

これらのルテニウム錯体触媒は、例えば、Org. Lett., 1999年,

第1巻, 953頁、Tetrahedron. Lett., 1999年, 第40巻, 2247頁等に記載された方法によって製造することができる。

メタセシス重合触媒の使用量は、(触媒中の金属原子：環状オレフィン)のモル比で、通常1：2,000～1：2,000,000、好ましくは1：5,000～1：1,000,000、より好ましくは1：10,000～1：500,000の範囲である。

メタセシス重合触媒は必要に応じて、少量の不活性溶剤に溶解又は懸濁して使用することができる。かかる溶媒としては、例えば、*n*-ペンタン、*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタン、流動パラフィン、ミネラルスピリット等の鎖状脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、ジメチルシクロヘキサン、トリメチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、ジエチルシクロヘキサン、デカヒドロナフタレン、ジシクロヘプタン、トリシクロデカン、ヘキサヒドロインデンシクロヘキサン、シクロオクタン等の脂環式炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素；ニトロメタン、ニトロベンゼン、アセトニトリル等の含窒素炭化水素；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等の含酸素炭化水素；等が挙げられる。これらの中では、工業的に汎用な芳香族炭化水素や脂肪族炭化水素、脂環式炭化水素の使用が好ましい。また、メタセシス重合触媒としての活性を低下させないものであれば、液状の老化防止剤、可塑剤やエラストマーを溶剤として用いてもよい。

メタセシス重合触媒は、重合活性を制御したり、重合反応率を向上させる目的で活性剤（共触媒）と併用することもできる。活性剤としては、アルミニウム、スカンジウム、スズ、チタン及びジルコニウムのアルキル化物、ハロゲン化物、アルコキシ化物及びアリアルコキシ化物等を例示することができる。

活性剤の具体例としては、トリアルコキシアルミニウム、トリフェノキシアルミニウム、ジアルコキシアルキルアルミニウム、アルコキシジアルキルアルミニウム、トリアルキルアルミニウム、ジアルコキシアルミニウムクロリド、アルコキシアルキルアルミニウムクロリド、ジアルキルアルミニウムクロリド、トリアルコキシスカンジウム、テトラアルコキシチタン、テトラアルコキシスズ、テト

ラアルコキシジルコニウム等が挙げられる。

活性剤の使用量は、(メタセシス重合触媒中の金属原子：活性剤)のモル比で、通常、1：0.05～1：100、好ましくは1：0.2～1：20、より好ましくは1：0.5～1：10の範囲である。

また、メタセシス重合触媒として、5族及び6族の遷移金属原子の錯体を用いる場合には、メタセシス重合触媒及び活性剤は、いずれもモノマーに溶解して用いる方が好ましいが、生成物の性質を本質的に損なわない範囲であれば少量の溶剤に懸濁又は溶解させて用いることができる。

### (III) 連鎖移動剤

本発明の製造方法においては、重合性組成物(A)の構成成分として連鎖移動剤を用いる。連鎖移動剤の存在下に重合することにより、熱可塑性の樹脂を得ることができる。

連鎖移動剤としては、例えば、置換基を有していてもよい鎖状のオレフィン類を用いることができる。その具体例としては、例えば、1-ヘキセン、2-ヘキセン等の脂肪族オレフィン類；スチレン、ジビニルベンゼン、スチルベン等の芳香族基を有するオレフィン類；ビニルシクロヘキサンの脂環式炭化水素基を有するオレフィン類；エチルビニルエーテル等のビニルエーテル類；メチルビニルケトン、1,5-ヘキサジエン-3-オン、2-メチル-1,5-ヘキサジエン-3-オン等のビニルケトン類；式： $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Q}$ で表される化合物（式中、Qはメタクリロイル基、アクリロイル基、ビニルシリル基、エポキシ基及びアミノ基から選ばれる基を少なくとも一つ有する基を示す。）；が挙げられる。これらの化合物の中でも、式： $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Q}$ で表される化合物を用いると、Qがポリマー末端に導入され、後架橋時に末端のQが架橋に寄与するので架橋密度を上げることができるので好ましい。

式： $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Q}$ で表される化合物の具体例としては、メタクリル酸ビニル、メタクリル酸アリル、メタクリル酸3-ブテン-1-イル、メタクリル酸3-ブテン-2-イル、メタクリル酸スチリル等の、Qがメタクリロイル基を有する基である化合物；アクリル酸アリル、アクリル酸3-ブテン-1-イル、アク



リル酸 3-ブテン-2-イル、アクリル酸 1-メチル-3-ブテン-2-イル、アクリル酸スチリル、エチレングリコールジアクリレート等の、Q がアクリロイル基を有する基である化合物；アリルトリビニルシラン、アリルメチルジビニルシラン、アリルジメチルビニルシラン等の、Q がビニルシリル基を有する基である化合物；アクリル酸グリシジル、アリルグリシジルエーテル等の、Q がエポキシ基を有する基である化合物；アリルアミン、2-(ジエチルアミノ)エタノールビニルエーテル、2-(ジエチルアミノ)エチルアクリレート、4-ビニルアニリン等の Q がアミノ基を有する基である化合物；等が挙げられる。

連鎖移動剤の添加量は、前記モノマー液全体に対して、通常 0.01～10 重量%、好ましくは 0.1～5 重量%である。連鎖移動剤の添加量がこの範囲であるときに、重合反応率が高く、しかも後架橋可能な熱可塑性樹脂を効率よく得ることができる。連鎖移動剤の添加量が少なすぎると、熱可塑性樹脂とならない場合がある。逆に添加量が多すぎると、後架橋が困難になる場合がある。

モノマー液 1 又はモノマー液 2（以下、両者をまとめて「モノマー液」ということがある）、メタセシス重合触媒及び連鎖移動剤を含有してなる重合性組成物（A）を調製し、該組成物（A）を塊状重合することにより、熱可塑性樹脂を製造することができる。

重合性組成物（A）を調製する方法に特に制約はないが、例えば、モノマー液と、メタセシス重合触媒を適当な溶媒に溶解若しくは分散させた溶液（触媒液）とを別々に調製し、反応させる直前に混合して調製する方法が挙げられる。この場合、連鎖移動剤はモノマー液に添加してもよいし、触媒液に添加してもよいし、モノマー液と触媒液とを混合した後に添加してもよい。また架橋剤は、モノマー液に含有させずに、触媒液に添加してもよいし、ノルボルネン系モノマーと触媒液とを混合した後に添加してもよい。

前記重合性組成物（A）には、各種の添加剤、例えば強化材、改質剤、酸化防止剤、難燃剤、充填剤、着色剤、光安定剤等を含有させることができる。これらの添加剤は、予めモノマー液又は触媒液に溶解又は分散させることができる。

強化材としては、例えば、ガラス繊維、ガラス布、紙基材、ガラス不織布等が

挙げられる。改質剤としては、例えば、天然ゴム、ポリブタジエン、ポリイソブレン、スチレンーブタジエン共重合体（SBR）、スチレンーブタジエンーすチレンブロック共重合体（SBSS）、スチレンーイソブレンーすチレン共重合体（SISS）、エチレンープロピレンージエンターポリマー（EPDM）、エチレンー酢酸ビニル共重合体（EVA）及びこれらの水素化物等のエラストマー等が挙げられる。酸化防止剤としては、例えば、ヒンダードフェノール系、リン系、アミン系等の各種のプラスチック・ゴム用酸化防止剤等が挙げられる。これらの酸化防止剤は単独で用いてもよいが、二種以上を組合せて用いることが好ましい。

難燃剤としては、リン系難燃剤、窒素系難燃剤、ハロゲン系難燃剤、水酸化アルミニウム等の金属水酸化物系難燃剤等が挙げられる。難燃剤は単独で用いてもよいが、二種以上を組合せて用いることが好ましい。

充填材としては、例えば、ガラス粉末、カーボンブラック、シリカ、タルク、炭酸カルシウム、雲母、アルミナ、二酸化チタン、ジルコニア、ムライト、コージライト、マグネシア、クレー、硫酸バリウム等の無機質充填材、木粉、ポリエチレン粉等の有機充填材を使用できる。また、黒鉛粉、木炭粉、竹炭粉、金属粉等を使用すると導電性や電磁波遮蔽性を向上させることができる。チタン酸バリウム、チタン酸ストロンチウム、チタン酸鉛、チタン酸マグネシウム、チタン酸ビスマス、ジルコン酸鉛等の粉末を使用すると比誘電率を増大させることができる。Mn-Mg-Zn系、Ni-Zn系、Mn-Zn系等のフェライト、カルボニル鉄、鉄-珪素系合金、鉄-アルミニウム-珪素系合金、鉄-ニッケル系合金等の強磁性金属粉等を使用すると強磁性を付与することができる。また、充填材は、シランカップリング剤等で表面処理したものをを用いることもできる。

着色剤としては、染料、顔料等が用いられる。染料の種類は多様であり、公知のものを適宜選択して使用すればよい。また、顔料としては、例えば、カーボンブラック、黒鉛、黄鉛、酸化鉄黄色、二酸化チタン、酸化亜鉛、四酸化三鉛、鉛丹、酸化クロム、紺青、チタンブラック等が挙げられる。光安定剤としては、例えば、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、ベンゾフェノン系紫外線吸収剤、サリシレート系紫外線吸収剤、シアノアクリレート系紫外線吸収剤、オギザニリド

系紫外線吸収剤、ヒンダードアミン系紫外線吸収剤、ベンゾエート系紫外線吸収剤等が挙げられる。

これらの添加剤の使用量は特に制限されないが、通常、前記熱可塑性樹脂 100 重量部に対して 0.001～500 重量部となる範囲である。

重合性組成物 (A) を塊状重合する方法としては、例えば、(a) 重合性組成物 (A) を支持体上に注ぐか又は塗布し、塊状重合する方法、(b) 重合性組成物 (A) を型内で塊状重合する方法、(c) 重合性組成物 (A) を繊維材料に含浸させた後、塊状重合する方法が挙げられる。

(a) の方法によれば、熱可塑性樹脂フィルムが得られる。ここで用いる支持体としては、例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリカーボネート、ポリエチレンナフタレート、ポリアリレート、ナイロン等の樹脂；鉄、ステンレス、銅、アルミニウム、ニッケル、クロム、金、銀等の金属材料；等が挙げられる。その形状は特に限定されないが、金属箔又は樹脂フィルムの使用が好ましい。これら金属箔又は樹脂フィルムの厚さは、作業性等の観点から、通常 1～150  $\mu\text{m}$ 、好ましくは 2～100  $\mu\text{m}$ 、より好ましくは 3～75  $\mu\text{m}$  である。

重合性組成物 (A) の支持体表面への塗布方法は特に制限されず、例えば、スプレーコート法、ディップコート法、ロールコート法、カーテンコート法、ダイコート法、スリットコート法等の公知の塗布方法が挙げられる。

重合性組成物 (A) を所定温度に加熱する方法としては特に制約されず、加熱プレート上に支持体を載せて加熱する方法、プレス機を用いて加圧しながら加熱（熱プレス）する方法、加熱したローラーで押圧する方法、加熱炉を用いる方法等が挙げられる。

以上のようにして得られる熱可塑性樹脂フィルムの厚みは、通常 15 mm 以下、好ましくは 10 mm 以下、より好ましくは 5 mm 以下である。

(b) の方法によれば、任意の形状の熱可塑性樹脂成形体を得ることができる。その形状としては、シート状、フィルム状、柱状、円柱状、多角柱状等が挙げられる。

ここで用いる成形型としては、従来公知の成形型、例えば、割型構造すなわちコア型とキャビティー型を有する成形型を用いることができ、それらの空隙部（キャビティー）に反応液を注入して塊状重合させる。コア型とキャビティー型は、目的とする成形品の形状にあった空隙部を形成するように作製される。成形型の形状、材質、大きさ等は特に制限されない。また、ガラス板や金属板等の板状成形型と所定の厚みのスペーサーとを用意し、スペーサーを2枚の板状成形型で挟んで形成される空間内に反応液を注入することにより、シート状又はフィルム状の熱可塑性樹脂成形体を得ることができる。

反応液を成形型のキャビティー内に充填する際の充填圧力（射出圧）は、通常0.01～10MPa、好ましくは0.02～5MPaである。充填圧力が低すぎると、キャビティー内周面に形成された転写面の転写が良好に行われない傾向にあり、充填圧が高すぎると、成形型の剛性を高くしなければならず経済的ではない。型締圧力は通常0.01～10MPaの範囲内である。

(c)の方法によれば、熱可塑性樹脂含浸プリプレグを得ることができる。ここで用いる繊維材料の材質は、有機及び／又は無機の繊維であり、例えば、ガラス繊維、炭素繊維、アラミド繊維、ポリエチレンテレフタレート繊維、ビニロン繊維、ポリエステル繊維、アミド繊維、金属繊維、セラミック繊維等の公知のものが挙げられる。これらは1種単独で、あるいは2種以上を組み合わせ用いることができる。繊維材料の形状としては、マット、クロス、不織布等が挙げられる。

重合性組成物(A)を繊維材料に含浸させるには、例えば、重合性組成物(A)の所定量を、スプレーコート法、ディップコート法、ロールコート法、カーテンコート法、ダイコート法、スリットコート法等の公知の方法により繊維材料に塗布し、必要に応じてその上に保護フィルムを重ね、上側からローラー等で押圧することにより行うことができる。重合性組成物(A)を繊維材料に含浸させた後は、得られた重合性組成物(A)の含浸繊維材料(含浸物)を所定温度に加熱することにより、塊状重合させて熱可塑性樹脂含浸プリプレグが得られる。

含浸物の加熱方法は特に限定されず、前記(a)の方法と同様の方法が採用で

き、含浸物を支持体上に設置して加熱してもよい。また、予め型内に繊維材料を設置しておき、重合性組成物（A）を含浸させてから前記（b）の方法に従い塊状重合してもよい。

重合性組成物（A）は従来の樹脂ワニスと比較して低粘度であり、繊維材料に対して含浸性に優れるので、得られるプリプレグは繊維材料に熱可塑性樹脂が均一に含浸してなるものである。また、このプリプレグは、重合性組成物（A）を含浸させた後、所定温度に加熱して塊状重合することにより得られるものであるため、従来のように、樹脂ワニスを含浸させた後、溶剤を除去する工程が不要であって、生産性に優れ、残存溶媒による臭気やフクレなどの問題も生じない。さらに、本発明の熱可塑性樹脂は保存安定性に優れるので、得られるプリプレグも保存安定性に優れる。

上記（a）、（b）及び（c）のいずれの方法においても、重合性組成物（A）を重合させるための加熱温度は、通常50～200℃、好ましくは100～200℃である。重合時間は適宜選択すればよいが、通常、10秒から20分、好ましくは5分以内である。

重合性組成物（A）を所定温度に加熱することにより重合反応が開始する。この重合反応は発熱反応であり、一旦塊状重合が開始すると、反応液の温度が急激に上昇し、短時間（例えば、1秒から5分程度）でピーク温度に到達する。重合反応時の最高温度があまりに高くなると、重合反応のみならず、架橋反応も進行して、後架橋可能な熱可塑性樹脂が得られないおそれがある。したがって、重合反応のみを完全に進行させ、架橋反応が進行しないようにする。具体的には塊状重合のピーク温度を、通常230℃未満、好ましくは200℃未満に制御する。

前記架橋剤としてラジカル発生剤を使用する場合には、塊状重合時のピーク温度を前記ラジカル発生剤の1分間半減期温度以下とするのが好ましい。ここで、1分間半減期温度は、ラジカル発生剤の半量が1分間で分解する温度である。例えば、ジ-*t*-ブチルペルオキシドでは186℃、2,5-ジメチル-2,5-ビス（*t*-ブチルペルオキシ）-3-ヘキシンでは194℃である。

また、重合反応熱による過熱を防止するために、重合性組成物（A）に反応遅

延剤を添加することにより、ゆっくりと反応させることもできる。

用いる反応遅延剤としては、例えば、1, 5-ヘキサジエン、2, 5-ジメチル-1, 5-ヘキサジエン、(シス, シス)-2, 6-オクタジエン、(シス, トランス)-2, 6-オクタジエン、(トランス, トランス)-2, 6-オクタジエン等の鎖状1, 5-ジエン化合物；(トランス)-1, 3, 5-ヘキサトリエン、(シス)-1, 3, 5-ヘキサトリエン、(トランス)-2, 5-ジメチル-1, 3, 5-ヘキサトリエン、(シス)-2, 5-ジメチル-1, 3, 5-ヘキサトリエン等の鎖状1, 3, 5-トリエン化合物；トリフェニルホスフィン、トリ-n-ブチルホスフィン、メチルジフェニルホスフィン等のホスフィン類；アニリン等のルイス塩基；等が挙げられる。

また、前記した環状オレフィン系モノマーの内、分子内に1, 5-ジエン構造や1, 3, 5-トリエン構造を有する環状オレフィンは反応遅延剤としても働く。例えば、1, 5-シクロオクタジエン、1, 5-ジメチル-1, 5-シクロオクタジエン、1, 3, 5-シクロヘプタトリエン、(シス, トランス, トランス)-1, 5, 9-シクロドデカトリエン、4-ビニルシクロヘキセン、ジペンテン等の単環式化合物；5-ビニル-2-ノルボルネン、5-イソプロペニル-2-ノルボルネン、5-(1-プロペニル)-2-ノルボルネン等の多環式化合物；等が挙げられる。

反応遅延剤の添加割合は、前記モノマー液に対して0.001～5重量%、好ましくは0.002～2重量%の範囲である。反応遅延剤の添加割合が0.001重量%未満であると、反応遅延効果が発揮されない。逆に5重量%を超える場合には、重合物に残存する反応遅延剤によって物性が低下したり、重合反応が十分に進行しなくなるおそれがある。

本発明の熱可塑性樹脂は、本発明の製造方法により得られるものであり、後架橋可能な樹脂である。ここで「後架橋可能な」とは、具体的には熱可塑性樹脂を加熱・溶融し、さらに加熱を継続することで、架橋反応が進行して架橋樹脂になるという意味である。

本発明の熱可塑性樹脂は、塊状重合はほぼ完全に進行しているため、残留モノ

マーが少なくなっている。すなわち、重合反応率が高いので、モノマーに由来する臭気により、作業環境が悪化することがない。本発明の熱可塑性樹脂の重合反応率は、通常80%以上、好ましくは90%以上、より好ましくは95%以上である。熱可塑性樹脂の重合反応率は、例えば、熱可塑性樹脂を溶媒に溶解して得られた溶液をガスクロマトグラフィーにより分析することで求めることができる。

塊状重合により得られる樹脂が溶媒に溶解することで、この樹脂が熱可塑性樹脂であることを確認することができる。すなわち、得られた樹脂が溶媒に溶解するものであれば、熱可塑性樹脂であり、溶解しないものであれば、架橋樹脂である。前記溶媒としては、ベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル類、ジクロロメタン、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素が挙げられる。

また、本発明の熱可塑性樹脂は、全体が後架橋可能な熱可塑性樹脂でなくてもよく、一部分が架橋樹脂になっているものであってもよい。すなわち、本発明の熱可塑性樹脂を塊状重合して、一定の厚みを有する樹脂成形物を得る場合には、該成形物の中心部分は重合反応熱が発散しにくいので、部分的に重合反応温度が高くなる場合があるが、このような場合であっても、少なくとも表面部分が後架橋可能な熱可塑性樹脂であればよい。

本発明の熱可塑性樹脂は、塊状重合がほぼ完全に進行して得られるものである。ので、熱可塑性樹脂の保存中に塊状重合（メタセシス開環重合）が進行することがない。また、重合性組成物（A）に架橋剤を含有している場合であっても、加熱溶融しない限りは架橋反応は進行しない。従って、熱可塑性樹脂の表面硬度が保存中に変化しにくく、保存安定性に優れる。特に、架橋剤としてラジカル発生剤とラジカル架橋遅延剤とを含有する重合性組成物（A）を塊状重合して得られるものは、保存安定性に優れている。

## 2) 架橋樹脂の製造方法

本発明の架橋樹脂の製造方法は、本発明の熱可塑性樹脂を架橋する工程を有することを特徴とする。すなわち、本発明の熱可塑性樹脂を加熱溶融し、さらに加

熱を継続することで架橋反応を進行させて架橋樹脂を得ることができる。熱可塑性樹脂を架橋するときの温度は、前記塊状重合時のピーク温度より20℃以上高いのが好ましく、通常170～250℃、好ましくは180～220℃である。また、架橋時間は特に制約されないが、通常数分から数時間である。

熱可塑性樹脂を架橋する方法としては、熱可塑性樹脂が溶融して架橋するものであれば特に制約されない。熱可塑性樹脂がシート状又はフィルム状の成形物である場合には、該成形物を必要に応じて積層し、熱プレスする方法が好ましい。熱プレスするときの圧力は、通常0.5～20MPa、好ましくは3～10MPaである。熱プレスする方法は、例えば、平板成形用のプレス枠型を有する公知のプレス機、シートモールドコンパウンド（SMC）やバルクモールドコンパウンド（BMC）等のプレス成形機を用いて行なうことができ、生産性に優れる。

### 3) 架橋樹脂複合材料の製造方法

本発明の架橋樹脂複合材料の製造方法は、本発明の熱可塑性樹脂を基材と積層し、前記熱可塑性樹脂部分を架橋する工程を有する。

用いる基材としては、銅箔、アルミ箔、ニッケル箔、クロム箔、金箔、銀箔等の金属箔；プリント配線板；導電性ポリマーフィルム、他の樹脂フィルム等のフィルム類；等が挙げられる。なお、熱可塑性樹脂を前記（a）の方法で製造した場合には、支持体を基材としてそのまま用いてもよい。

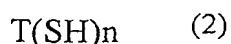
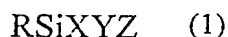
前記熱可塑性樹脂部分を架橋する方法としては特に制限されないが、生産性よく架橋樹脂複合材料を製造する上では、熱可塑性樹脂を基材と積層したものを熱プレスする方法が好ましい。熱プレスの条件は、前記架橋樹脂を製造する場合と同様である。

用いる本発明の熱可塑性樹脂は流動性及び密着性に優れるため、基材と積層して架橋することで、平坦性に優れ、かつ、基材と架橋樹脂とが強固に接着し、良好な密着性を有する架橋樹脂複合材料を得ることができる。

本発明の架橋樹脂複合材料の製造方法は、前記基材として金属箔、好ましくは銅箔を用いて金属箔張積層板を製造するのに好適である。ここで用いる金属箔の厚みや粗化状態は特に制限されず、使用目的に応じて適宜選定することができる。



。また、金属箔の表面はシランカップリング剤、チオール系カップリング剤、チタネート系カップリング剤、各種接着剤等で処理されていてもよく、下記式（１）で表されるシランカップリング剤又は式（２）で表されるチオール系カップリング剤で処理されていることが好ましい。



式（１）で表されるシランカップリング剤において、式中、Rは、末端に二重結合、メルカプト基又はアミノ基のいずれかを有する基を表し、X、Yはそれぞれ独立して加水分解性基、水酸基又はアルキル基を表す。Zは加水分解性基又は水酸基を表す。

式（１）で表されるシランカップリング剤の具体例としては、アリルトリメトキシシラン、３－ブテニルトリメトキシシラン、スチリルトリメトキシシラン、N－β－（N－（ビニルベンジル）アミノエチル）－γ－アミノプロピルトリメトキシシラン及びその塩、アリルトリクロロシラン、アリルメチルジクロロシラン、スチリルトリクロロシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、ビニルトリス（２－メトキシエトキシ）シラン、ビニルトリクロロシラン、β－メタクリロキシエチルトリメトキシシラン、β－メタクリロキシエチルトリエトキシシラン、γ－メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、δ－メタクリロキシブチルトリメトキシシラン、γ－アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、γ－メルカプトプロピルトリメトキシシラン、γ－メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、γ－アミノプロピルトリメトキシシラン、N－フェニル－γ－アミノプロピルトリメトキシシラン、N－β－（アミノエチル）－γ－アミノプロピルトリメトキシシラン等が挙げられる。

式（２）で表されるチオール系カップリング剤において、式中、Tは、芳香環、脂肪族環、複素環又は脂肪族鎖を表し、nは２以上の整数を表す。

式（２）で表されるチオール系カップリング剤としては、例えば、２，４，６－トリメルカプト－１，３，５－トリアゾール、２，４－ジメルカプト－６－ジ

ブチルアミノ-1, 3, 5-トリアジン、2, 4-ジメルカプト-6-アニリノ-1, 3, 5-トリアジン等が挙げられる。

本発明の熱可塑性樹脂を金属箔と積層して熱プレスを行なうと、熱可塑性樹脂部分が一旦熔融して金属箔と接着し、その後架橋反応が進行して架橋樹脂となる。本発明の製造方法によれば、架橋樹脂と金属箔とが強固に接合してなる架橋樹脂金属箔張積層板を得ることができる。得られる架橋樹脂金属箔張積層板の金属箔の引き剥がし強さは、例えば、金属箔として銅箔を用いた場合、J I S C 6 4 8 1に基づいて測定した値で、好ましくは0.8 kN/m以上、より好ましくは1.2 kN/m以上である。

本発明の架橋樹脂複合材料の製造方法は、前記基材としてプリント配線基板を用いて、多層プリント配線板を製造するのにも好適である。ここで用いるプリント配線基板としては、通常の回路用プリント配線板であれば特に制限されず、公知のものを使用できる。例えば、外層材（片面銅張積層板等）、内層材（両面プリント配線板等）を前記プリプレグを介して重ね合わせ、加圧加熱することで、多層プリント配線板を製造することができる。

本発明により得られる架橋樹脂複合材料は、電気絶縁性、機械的強度、耐熱性、誘電特性等に優れる架橋樹脂が基材と強固に接着し、かつ良好な密着性を有するので、電気材料として好適である。

また本発明によれば、電気絶縁性、機械的強度、密着性に優れる架橋樹脂がプリント配線基板と強固に接着したプリント配線板を効率よく製造することができる。

#### （実施例）

次に実施例及び比較例を挙げ、本発明をさらに詳細に説明するが、本発明は下記の実施例に限定されるものではない。また、以下の実施例及び比較例において、「部」及び「%」は特に断りのない限り、重量基準である。

銅張積層板の銅箔引き剥がし強さ及び銅箔除去後の曲げ強度、並びに曲げ弾性率は、J I S C 6 4 8 1に基づいて測定した。

#### 参考例 1 触媒液の調製

ガラス製フラスコ中で、ベンジリデン（1，3－ジメシチルイミダゾリジン－2－イリデン）（トリシクロヘキシルホスフィン）ルテニウムジクロリド51部と、トリフェニルホスフィン79部とを、トルエン952部に溶解させて触媒液を調製した。

#### 実施例1

ガラス製フラスコに、テトラシクロ〔6，2，1，1<sup>3，6</sup>，0<sup>2，7</sup>〕ドデカ－4－エン2800部、5－エチリデン－2－ノルボルネン1200部、およびジシクロペンタジエン6，000部からなるモノマー液に、連鎖移動剤としてスチレン909部を加え、さらに、上記触媒液39部を攪拌しながら加えて、重合性組成物aを調製した。

この組成物aを150℃に加熱した鉄板上に吹きかけたところ、瞬時に硬化した。硬化物を直ちに鉄板から剥がして、無臭のフィルム状のポリマーを得た。このフィルムは厚さが0.1mmで、トルエンに可溶であることから、未架橋であることがわかった。また、このフィルムのトルエン溶液中の残留モノマーをガスクロマトグラフィーで測定し、重合反応率を求めたところ、98.9%であった。

このフィルムを空气中、室温で一週間保存した後に、同様にして重合反応率を求めたところ、98.9%であり、フィルムの製造直後と比べて反応が進行していないことがわかった。

#### 実施例2

実施例1で得られたフィルムを、200℃に加熱した面板ヒーターの上に置いたところ、一旦熔融した後に架橋により流動しなくなった。得られた架橋ポリマーは、トルエンに溶解しないものであり、架橋樹脂が得られたことがわかった。

#### 比較例1

スチレンを添加しない以外は、実施例1と同様に操作した。得られたフィルムは、トルエンに溶解しないものであった。

実施例1と比較例1とから、後架橋可能な熱可塑性樹脂を得るためには、スチ

レン等の連鎖移動剤が必要であることが分かった。

### 比較例 2

鉄板を60℃とし、鉄板上で20分間硬化させる以外は比較例1と同様に操作した。得られたフィルムにはモノマー臭があった。また、実施例1と同様にフィルムの製造直後と一週間保存後の重合反応率を測定したところ、それぞれ76%、85%であり、保存中に反応が進行していることがわかった。

### 比較例 3

実施例1と同様にして調製した重合性組成物aをガラス製フラスコに入れた。このガラス製フラスコをそのまま50℃の水浴につけて固化させた。このとき、重合発熱により、フラスコの内温は235℃まで上昇した。得られた重合物はトルエンに溶解しないものであった。また、この重合物を200℃に加熱した面板ヒーターの上においても、溶融しなかった。

以上より、重合時に過熱してしまうと、架橋反応も進行してしまい、熱可塑性樹脂は得られないことがわかった。

### 実施例 3

ポリエチレン製の瓶に、ジシクロペンタジエン45部、ノルボルネン5部、スチレン0.45部及び参考例1で得た触媒液を0.197部を順次攪拌しながら加えて、重合性組成物bを得た。

次いで、この組成物bを金型内に圧送した。ここで、金型は、2.2mm×120mm×120mmの平板成形用で、ヒーター付きクロームメッキ鉄板にコの字型スペーサーを挟んだものを用いた。金型温度は、片面68℃、もう一方の面は50℃にセットした。

重合性組成物bを金型内に圧送した後2分で脱型し、平板を取り出した。この平板を直径10mmの円盤状に切り取り、トルエンに一日浸漬したところ、表面部分は溶解したが、平板の中央部分は溶解せずに残った。このことより、得られた平板の中央部分は架橋が進行している一方で、表面部分は未架橋のままであることが分かった。

また、得られた平板を87mm×87mmの正方形に切り出し、2mm×90

mm×90mmの平板成形用の字型のプレス枠を用いて、片面（重合時に型温が68℃であった方の面）に電解銅箔（Type GTS、厚み0.018mm、古河サーキットフォイル社製）を重ねあわせ、熱プレスして、板厚み2mmの片面銅張板を得た。熱プレスの条件は、プレス温度200℃×15分、プレス圧5MPaとした。

得られた銅張積層板の銅箔引き剥がし強さは1.6kN/mであった。

銅箔引き剥がし強さを測定後において、銅箔が剥がれた樹脂のみの部分を直径10mmの円盤状に切り取り、トルエンに一日浸漬したところ、プレス前の試験に見られたような表面の溶解は起こらず、全体的に膨潤するのみであった。

以上より、熱プレスによって、樹脂の表面部分が一旦熔融して銅箔と接着し、その後架橋したことが分かった。

#### 比較例 4

スチレンを添加しない以外は、実施例3と同様にして平板を得た。得られた平板を直径10mmの円盤状に切り取り、トルエンに一日浸漬したところ、実施例3に見られたような表面の溶解は起こらず、全体的に膨潤するのみであった。

また、この平板を用いて実施例3と同様にして板厚み2mmの片面銅張積層板を得た。この銅張積層板の銅箔の引き剥がし強さを測定したところ、0.2kN/mであった。

実施例3では、銅箔と架橋樹脂とが強固に接着した架橋樹脂銅張積層板が得られた。一方、連鎖移動剤を添加しない比較例4では、表面部についても熱可塑性は見られなかった。また、得られた樹脂と銅箔とを重ね合わせて熱プレスを行っても、得られた架橋樹脂銅張積層板は、銅箔と架橋樹脂との接着性が弱いものであった。

#### 実施例 4

ポリエチレン製の瓶に、テトラシクロ〔6.2.1.1<sup>3,6</sup>.0<sup>2,7</sup>〕ドデカー4-エン38.5部及び5-エチリデン-2-ノルボルネン18.5部からなるモノマー液、連鎖移動剤としてスチレン0.39部、架橋剤としてジ-tert-ブチルペルオキシド（1分間半減期温度186℃）0.51部、及び上記触媒

液 0. 197部を攪拌しながら加えて、重合性組成物 c を調製した。

次いで、この組成物 c を用いて実施例 3 と同様に平板を作製した。得られた平板を直径 10 mm の円盤状に切り取り、トルエンに一日浸漬したところ、表面部分は溶解したが、板厚中央部分は溶解せずに残った。このことより、得られた平板の中央部は架橋が進行している一方で、表面部分は未架橋のままであることが分かった。

表面部分を両面 0. 2 mm の厚さだけ削り取り、削った試料を合わせてトルエンに溶解させて、ガスクロマトグラフィーによって残留モノマーを定量して重合反応率を計算すると、95%であった。

また、得られた平板を用いて実施例 3 と同様にして板厚み 2 mm の片面銅張積層板を得た。得られた銅張積層板の銅箔引き剥がし強さは 1. 2 kN/m であった。

銅箔引き剥がし強さを測定後において、銅箔が剥がれた樹脂部分を直径 10 mm の円盤状に切り取り、トルエンに一日浸漬したところ、プレス前の試験に見られたような表面の溶解は起こらず、全体的に膨潤するのみであった。また、銅箔引き剥がし強さ測定後の銅箔が剥がれた樹脂部分を 260℃ のハンダ槽に 20 秒間浮かばせても、ガスの発生や変形は見られなかった。

以上より、熱プレスによって、樹脂の表面部分が一旦熔融して銅箔と接着し、その後架橋して、高い耐熱性を有する架橋樹脂が得られたことが分かった。

#### 比較例 5

ジエチルペルオキシドを添加しない以外は、実施例 4 と同様に成形して、2. 2 mm 厚みの平板を得た。得られた平板を用いて実施例 4 と同様にして板厚み 2 mm の片面銅張積層板を得た。この片面銅張積層板の銅箔の引き剥がし強さは 1. 1 kN/m であった。

銅箔引き剥がし強さを測定後において、銅箔が剥がれた樹脂部分を、直径 10 mm の円盤状に切り取り、トルエンに一日浸漬したところ、完全に溶解した。また、銅箔引き剥がし強さ測定後の銅箔が剥がれた樹脂部分を 260℃ のハンダ槽に 20 秒間浮かべたところ、熔融・変形し、表面からガスの発生が見られた。

以上より、メタセシス開環反応部位を2つ以上有する環状オレフィンを用いず、かつ、ジ-*t*-ブチルペルオキシド等の架橋剤を添加しない場合は、熱可塑性樹脂を加熱溶解させても、架橋反応が進行せず、架橋樹脂を得ることができないため、得られた銅張積層板は耐熱性が劣ることが分かった。

#### 比較例 6

スチレンを添加しない以外は、実施例 4 と同様に成形して 2.2 mm 厚みの平板を得た。得られた平板を直径 10 mm の円盤状に切り取り、トルエンに一日浸漬したところ、実施例 4 に見られたような表面の溶解は起こらず、全体的に膨潤するのみであった。

また、この平板を用いて実施例 4 と同様にして板厚み 2 mm の片面銅張積層板を得た。この片面銅張り板の銅箔の引き剥がし強さは 0.2 kN/m であった。

以上より、スチレン等の連鎖移動剤を添加しない場合は、熱可塑性樹脂を得ることができず、銅箔と熔融・接着しないことが分かった。

#### 実施例 5

ガラス瓶に、テトラシクロ[6.2.1.1<sup>3,6</sup>.0<sup>2,7</sup>]ドデカ-4-エンを 25 部、テトラシクロ[6.2.1.1<sup>3,6</sup>.0<sup>2,7</sup>]ドデカ-9-エン-4-カルボン酸を 8 部、臭素化ビスフェノール A 型エポキシ樹脂（エポキシ当量 420~480 g/eq、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製、商品名：AER 8049）を 8.2 部、水素添加ビスフェノール A 型エポキシ樹脂（エポキシ当量 210 g/eq、大日本インキ化学（株）製、商品名：EXA-7015）を 4.9 部、及び連鎖移動剤としてスチレンを 0.2 部加えて、80℃のオイルバスで加熱・攪拌して、モノマー混合物 1 を得た。

ガラス瓶に攪拌子を入れ、ベンジリデン（1,3-ジメシチルイミダゾリジン-2-イリデン）（トリシクロヘキシルホスフィン）ルテニウムジクロリドを 0.013 部、トルフェニルホスフィン 0.00062 部を加えた。トルエン 0.013 部を加えて溶解させた後、激しく攪拌しながら、上記で得たモノマー混合物 1 を 3 部加えて重合性組成物 d とし、60℃の水浴で加温したところ、加温してから 47 秒後に重合発熱によるミストの生成が観測され、重合反応が完結した

。

得られた重合物はテトラヒドロフランに溶解したので、未架橋であることが分かった。重合物の一部をテトラヒドロフランに溶解させ、ガスクロマトグラフィーによって残留モノマーを定量して重合反応率を計算すると、91%であった。重合物を面板ヒーターで徐々に加熱したところ、210℃で融解して流動するようになったが、更に温度を上げていくと、250℃で流動性がなくなりゴム状物となった。

#### 実施例 6

ナス型フラスコに、1, 4-メタノー1, 4, 4a, 9a-テトラヒドロ-9H-フルオレンを26部、5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸無水物を4.2部、臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂(AER8049)を5.2部、水素添加ビスフェノールA型エポキシ樹脂(EXA-7015)を3.1部、及び連鎖移動剤としてスチレンを0.18部を加えて、80℃のオイルバスで加熱・攪拌して、モノマー混合物2を得た。

ガラス瓶に攪拌子を入れ、ベンジリデン(1, 3-ジメシチルイミダゾリジン-2-イリデン)(トリシクロヘキシルホスフィン)ルテニウムジクロリドを0.024部、トリフェニルホスフィン0.0037部を加えた。トルエン0.013部を加えて均一な溶液とした後、激しく攪拌しながら、上記で得たモノマー混合物2を3部加えて重合性組成物eとし、70℃の水浴で加温したところ、加温してから47秒後に重合発熱によるミストの生成が観測され、重合反応が完結した。

得られた重合物はクロロホルムに溶解したので、熱可塑性(未架橋)であることが分かった。重合物溶液のガスクロマトグラフィーによる残留モノマーを定量したところ、ノルボルネン系モノマー全体(1, 4-メタノー1, 4, 4a, 9a-テトラヒドロ-9H-フルオレン+5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸無水物)の反応率は98%であった。重合物を面板ヒーターで徐々に加熱したところ、170℃で融解して流動するようになったが、更に温度を上げていくと、230℃で流動性がなくなりゴム状物となった。



### 実施例 7

ポリエチレン製の瓶に、3, 5-ジ-*t*-ブチルヒドロキシアニソール 0. 2 0 8 9 部、テトラシクロ [6. 2. 1. 1<sup>3, 6</sup>. 0<sup>2, 7</sup>] ドデカ-4-エンを 2 2. 5 部、2-ノルボルネンを 7. 5 部、メタクリル酸アリルを 0. 6 9 部、ジ-*t*-ブチルペルオキシド（1 分間半減期温度 1 8 6℃）を 0. 4 4 3 部入れ、参考例 1 の触媒液を 0. 1 1 部加えて攪拌し、重合性組成物 f を調製した。

ガラス繊維強化ポリテトラフルオロエチレン樹脂（PTFE 樹脂）フィルム（3 0 0 mm×3 0 0 mm に切断したもの。厚み 0. 0 8 mm。商品番号：5 3 1 0、サンゴバン・ノートン社製）の上にガラスクロス（2 0 0 mm×2 0 0 mm に切断したもの。厚み 0. 0 9 2 mm。品名：2 1 1 6 / 3 5 0 / A S 8 9 1 A W、旭シュエーベル社製）3 枚を敷き、重合性組成物 f を約半量ガラスクロス上に注ぎ、上からもう 1 枚の上記のガラス繊維強化 PTFE 樹脂フィルムで覆い、ローラーで押圧して含浸させた。

これをガラス繊維強化 PTFE 樹脂フィルムごと、1 4 5℃に加熱したアルミニウム板に 1 分間貼り付けて、重合させた。その後、両面のガラス繊維強化 PTFE 樹脂フィルムを剥がしてプリプレグを得た。

得られたプリプレグの一部を白金るつぼに入れて、電気炉で樹脂部分を燃焼させて、残ったガラス重量からガラス含有率を求めると、5 8 %であった。また、このプリプレグの一部をトルエンに浸漬し、樹脂部分を溶解させ、溶解液のガスクロマトグラフィーにより残留モノマーを定量し、これとガラス含有率から重合反応率を計算すると、9 7 %であった。

蒸留水 6 0 部に酢酸を 0. 0 5 部加え、さらにビニルトリス（2-メトキシエトキシ）シラン（商品名：A-1 7 2、日本ユニカー（株）製）を 0. 1 8 部加えて、1 0 分間攪拌して加水分解・溶解させてシランカップリング剤溶液を調製した。このシランカップリング剤溶液を脱脂綿に含ませ、電解銅箔（粗面 GTS 処理品、厚み 0. 0 1 8 mm、古河サーキットフォイル（株）製）の粗面に塗布し、窒素雰囲気下、1 3 0℃で 1 時間乾燥した。

上記で得たプリプレグ（8 7 mm×8 7 mm に切断したもの）を 3 枚、内側の

寸法が90mm×90mmの口の字型型枠（厚み1mm）に入れ、両面から上記シランカップリング剤処理銅箔（115mm×115mmに切断したもの）でブリpreg側が粗面となるように挟み、プレス圧4.1MPaで200℃、15分間熱プレスした。その後、プレス圧をかけたまま冷却し、100℃以下になってからサンプルを取り出し、両面銅張積層板を得た。

この両面銅張積層板の銅箔の引き剥がし強さを測定したところ、1.6kN/mであった。また、260℃のハンダ浴で20秒間ハンダ耐熱試験を行ったところ、フクレは見られなかった。

銅箔除去後の繊維強化樹脂部分（厚み1.5mm）の曲げ試験を行ったところ、曲げ弾性率は12GPa、曲げ強さは385MPaとなった。また、インピーダンスアナライザー（型番号：E4991、アジレント社製）で誘電率、誘電正接を測定したところ、100MHzではそれぞれ3.5、0.0013、13.1GHzではそれぞれ3.5、0.0022となった。

#### 実施例8

ポリエチレン製の瓶にヒュームドシリカ（商品名：アエロジル200、日本アエロジル（株）製）を0.6部、テトラシクロ[6.2.1.1<sup>3,6</sup>.0<sup>2,7</sup>]ドデカ-4-エンを22.5部、2-ノルボルネンを7.5部、メタクリル酸スチリルを1.0部、2,5-ジメチル-2,5-ビス（*t*-ブチルペルオキシ）-3-ヘキシン（1分間半減期温度194℃）を0.36部入れ、参考例1の触媒液を0.11部加えて攪拌し、重合性組成物gを調製した。

蒸留水60部に酢酸を0.05部加え、さらにスチリルトリメトキシシラン（商品名：KEM-1403、信越化学（株）製）を0.18部加えて1時間攪拌して加水分解・溶解させてシランカップリング剤溶液を調製した。このシランカップリング剤溶液を脱脂綿に含ませ、電解銅箔（実施例7で使用のもの）の粗面に塗布し、窒素雰囲気下、130℃で1時間乾燥した。

塗装用ローラーを用いて、上記電解銅箔（220mm×220mmの大きさに切断したもの）の粗面に重合性組成物gを塗布し、上からガラス繊維強化PTFE樹脂フィルム（実施例7で使用のもの）で覆い、銅箔側を145℃に加熱した

アルミニウム板に1分間貼り付けて、重合させた。その後、ガラス繊維強化P T F E樹脂フィルムを剥がして樹脂付銅箔を得た。

この樹脂付銅箔の一部をトルエンに浸漬して樹脂部分を溶解させ、溶解液のガスクロマトグラフィーにより残留モノマーを定量し、これと残った銅箔重量から重合反応率を計算すると、97%であった。

銅箔表面を、表面粗化剤C Z - 8 1 0 0 (メック社製)を用いてマイクロエッチング処理したガラスエポキシ両面銅張積層板(厚み1mm、80mm×80mmに切断したもの)を、上記樹脂付銅箔で樹脂側が内側になるように挟み、プレス圧5.2MPaで200℃、15分間熱プレスした。その後、プレス圧をかけたまま冷却し、100℃以下になってからサンプルを取り出し、多層銅張積層板を得た。

この多層銅張積層板の裏面の銅箔の引き剥がし強さを測定したところ、1.6kN/mであった。また、銅箔を引き剥がした後の表面樹脂層について、内側の銅箔との密着性を基盤目試験(J I S K 5 4 0 0)で確認したところ、ハガレはなかった。

また、実施例7と同様にして作った両面銅張積層板から、過硫酸アンモニウム水溶液でエッチングして銅を取り除いた板(厚み1.4mm、80mm×80mmに切断したもの)について、上記樹脂付き銅箔で樹脂側が内側になるように挟み、プレス圧5.2MPaで200℃、15分間熱プレスした。その後、プレス圧をかけたまま冷却し、100℃以下になってからサンプルを取り出し、両面銅張積層板を得た。

この両面銅張積層板の表面の銅箔の引き剥がし強さを測定したところ、1.6kN/mであった。また、銅箔を引き剥がした後の表面樹脂層について、内側の樹脂層との密着性を基盤目試験(J I S K 5 4 0 0)で確認したところ、剥がれはなかった。

#### 実施例9

ポリエチレン製の瓶に、ヒュームドシリカ(アエロジル200)を0.6部、テトラシクロ[6.2.1.1<sup>3,6</sup>.0<sup>2,7</sup>]ドデカー4-エンを12部、

2-ノルボルネンを5.4部、ジシクロペンタジエンを12部、スチレンを0.36部、ジ-tert-ブチルペルオキシドを0.34部入れ、参考例1の触媒液を0.11部加えて攪拌し、重合性組成物hを調製した。

塗装用ローラーを用いて、ガラスクロス強化PTFE樹脂フィルム（実施例7で使用のもの）の上面に重合性組成物hを塗布し、上からもう一枚のガラスクロス強化PTFE樹脂フィルムで覆い、145℃に加熱したアルミニウム板に1分間貼り付けて、重合させた。その後、ガラスクロス強化PTFE樹脂フィルムを剥がして樹脂フィルムを得た。

このフィルムの一部をトルエンに浸漬して樹脂部分を溶解させ、溶解液のガスクロマトグラフィーより残留モノマーを定量し重合反応率を計算すると、98%であった。

上記で得た樹脂フィルムを用いた他は実施例8と同様にして、表面に架橋樹脂が接着した両面銅張積層板を得た。表面樹脂層について、内側の銅箔との密着性を基盤目試験（JIS K5400）で確認したところ、ハガレはなかった。

#### 実施例10～15

シランカップリング剤として、第1表に示すものを使用した他は実施例7と同様に操作した。得られた両面銅張積層板の銅箔引き剥がし強さを測定した結果を第1表に示す。ただし、実施例12及び15では、酢酸を使用せずに調製したシランカップリング剤溶液を使用した。

#### 実施例16

シランカップリング剤溶液の代わりに、2,4,6-トリメルカプト-1,3,5-トリアジンの0.3%テトラヒドロフラン溶液を用いた他は、実施例7と同様に操作した。得られた両面銅張積層板の銅箔引き剥がし強さを測定した結果を第1表に示す。

第 1 表

	カップリング剤	銅箔引き剥がし強さ (kN/m)
実施例7	ビニルトリス(2-メトキシエトキシ)シラン	1.5
実施例10	アリルトリメトキシシラン	1.6
実施例11	スチリルトリメトキシシラン	1.5
実施例12	N-β-(N-(ビニルベンジル)アミノエチル)- γ-アミノプロピルトリメトキシシラン塩酸塩	1.5
実施例13	δ-メタクリロキシブチルトリメトキシシラン	1.5
実施例14	γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン	0.9
実施例15	N-β-(アミノエチル)-γ-アミノプロピル トリメトキシシラン	0.6
実施例16	2, 4, 6-トリメルカプト-1, 3, 5-トリアジン	1.3

## 実施例 17～19

連鎖移動剤としてメタクリル酸アリルの代わりに、メタクリル酸スチリル、1-オクテン又はスチレンを使用する以外は、実施例11と同様に操作して、それぞれ実施例17、18、19とした。銅箔引き剥がし強さは、それぞれ1.5 kN/m、1.1 kN/m、1.1 kN/mとなった。

これより、メタクリロイル基を有する連鎖移動剤を使用した場合は、銅箔と樹脂との接着がより強固になることが分かる。

## 産業上の利用可能性

本発明によれば、(I)環状オレフィン(α)、又はノルボルネン系モノマーおよび架橋剤を含有するモノマー液、(II)メタセシス重合触媒、(III)連鎖移動剤、を含む重合性組成物(A)を塊状重合するという簡便な方法により、残留モノマーによる臭気の問題がなく、かつ、保存安定性に優れる熱可塑性樹脂を効率よく得ることができる。本発明の架橋樹脂、架橋樹脂複合材料の製造方法は簡便であり、しかも連続生産が可能であるので、工業的に有利な製造方法である。本発明により得られる架橋樹脂は、電気絶縁性、機械的強度、耐熱性、誘電特性等に優れている。本発明によれば、本発明の熱可塑性樹脂を基材と積層し、熱可塑性樹脂部分を架橋して得られる架橋樹脂複合材料であって、架橋樹脂と基材との密着性に優れ、電気材料等として有用な架橋樹脂複合材料が提供される。

## 請 求 の 範 囲

1. 下記 (I) ~ (III) の成分を含む重合性組成物 (A) を塊状重合することを特徴とする後架橋可能な熱可塑性樹脂の製造方法。

(I) : 分子内にメタセシス開環反応部位を2つ以上有する環状オレフィン ( $\alpha$ ) を全モノマー量に対して10重量%以上含有してなるモノマー液、またはノルボルネン系モノマーおよび架橋剤を含有してなるモノマー液

(II) : メタセシス重合触媒

(III) : 連鎖移動剤

2. 分子内にメタセシス開環反応部位を2つ以上有する環状オレフィン ( $\alpha$ ) を全モノマー量に対して10重量%以上含有してなるモノマー液、メタセシス重合触媒および連鎖移動剤を含む重合性組成物 (A) を、塊状重合することを特徴とする後架橋可能な熱可塑性樹脂の製造方法。

3. ノルボルネン系モノマー、メタセシス重合触媒、連鎖移動剤及び架橋剤を含む重合性組成物 (A) を、塊状重合することを特徴とする後架橋可能な熱可塑性樹脂の製造方法。

4. 塊状重合の重合時の最高温度が230℃未満であることを特徴とする請求項1~3のいずれかに記載の後架橋可能な熱可塑性樹脂の製造方法。

5. 重合反応率が80%以上であることを特徴とする請求項1~4のいずれかに記載の熱可塑性樹脂の製造方法。

6. 前記連鎖移動剤として、式： $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Q}$  (式中、Qはメタクリロイル基、アクリロイル基、ビニルシリル基、エポキシ基およびアミノ基から選ばれる基を少なくとも一つ有する基を示す。)で表される化合物を用いることを特徴とする、請求項1~5のいずれかに記載の熱可塑性樹脂の製造方法。

7. 前記環状オレフィン ( $\alpha$ ) として、ジシクロペンタジエンを用いることを特徴とする請求項1、2、4、5または6に記載の後架橋可能な熱可塑性樹脂の製造方法。

8. 前記ノルボルネン系モノマーとして、カルボキシル基または酸無水物基を有するノルボルネン系モノマーを含むノルボルネン系モノマー混合物を用い、かつ

前記架橋剤としてエポキシ化合物を用いることを特徴とする請求項 1、3、4、5 または 6 に記載の熱可塑性樹脂の製造方法。

9. 前記架橋剤としてラジカル発生剤を用い、該ラジカル発生剤の 1 分間半減期温度以下の反応温度で、重合性組成物 (A) を塊状重合することを特徴とする請求項 1、3、4、5、6 または 8 に記載の熱可塑性樹脂の製造方法。

10. 前記重合性組成物 (A) として、さらにラジカル架橋遅延剤を含むものを用いることを特徴とする請求項 9 に記載の熱可塑性樹脂の製造方法。

11. 請求項 1～10 のいずれかに記載の製造方法により得られる後架橋可能な熱可塑性樹脂。

12. 前記重合性組成物 (A) を支持体上で塊状重合することにより、フィルム状に成形してなる請求項 11 に記載の熱可塑性樹脂。

13. 前記支持体が、金属箔又は樹脂フィルムである請求項 12 に記載の熱可塑性樹脂。

14. 前記重合性組成物 (A) を型内で塊状重合することにより、所定の形状に成形してなる請求項 11 に記載の熱可塑性樹脂。

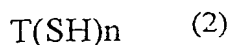
15. 前記重合性組成物 (A) を繊維材料に含浸させた後、塊状重合して得られる請求項 11 に記載の熱可塑性樹脂。

16. 請求項 11～15 のいずれかに記載の熱可塑性樹脂を架橋する工程を有する架橋樹脂の製造方法。

17. 請求項 11～15 のいずれかに記載の熱可塑性樹脂を基材と積層し、熱可塑性樹脂部分を架橋する工程を有する架橋樹脂複合材料の製造方法。

18. 前記基材として金属箔を用いることを特徴とする請求項 17 に記載の架橋樹脂複合材料の製造方法。

19. 前記金属箔として、下記式 (1) で表されるシランカップリング剤、または下記式 (2) で表されるチオール系カップリング剤で処理されたものを用いる請求項 18 に記載の架橋樹脂複合材料の製造方法。



(式中、R は、末端に二重結合、メルカプト基またはアミノ基のいずれかを有す

る基を表し、X、Yは、それぞれ独立して加水分解性基、水酸基またはアルキル基を表し、Zは加水分解性基または水酸基を表す。Tは、芳香環、脂肪族環、複素環または脂肪族鎖のいずれかを表し、nは2以上の整数を表す。)

20. 前記基材としてプリント配線板を用いる請求項17に記載の架橋樹脂複合材料の製造方法。



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/08105

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C08G61/08, B32B15/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C08G61/08, B32B15/08

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI (L)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	JP 2002-265573 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 18 September, 2002 (18.09.02), Claims; Par. Nos. [0028] to [0033], [0061] (Family: none)	1-5
X	JP 2000-336152 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 05 December, 2000 (05.12.00), Claims; Par. Nos. [0016] to [0017], [0022] (Family: none)	1-7
A	JP 2001-163959 A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 19 June, 2001 (19.06.01), Claims (Family: none)	1-20

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
 "E" earlier document but published on or after the international filing date  
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art  
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
19 September, 2003 (19.09.03)

Date of mailing of the international search report  
07 October, 2003 (07.10.03)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C08G61/08、B32B15/08

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C08G61/08、B32B15/08

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で利用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI (L)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
PX	JP 2002-265573 A (積水化学工業株式会社) 2002.09.18、特許請求の範囲、【0028】-【0033】、【0061】 (ファミリーなし)	1-5
X	JP 2000-336152 A (日立化成工業株式会社) 2000.12.05、特許請求の範囲、【0016】-【0017】、【0022】 (ファミリーなし))	1-7

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献  
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

19.09.03

国際調査報告の発送日

07.10.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

佐藤 邦彦

4 J

8215

電話番号 03-3581-1101 内線 6825

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2001-163959 A (日本ゼオン株式会社) 2001. 06. 19、特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-20

訂正版

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2004 年 1 月 8 日 (08.01.2004)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2004/003052 A1

- (51) 国際特許分類: C08G 61/08, B32B 15/08 丸の内二丁目6番1号 日本ゼオン株式会社内 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2003/008105
- (22) 国際出願日: 2003 年 6 月 26 日 (26.06.2003) (74) 代理人: 大石 治仁 (OISHI, Haruhito); 〒101-0047 東京都千代田区神田3丁目6番1号さんしんヒロセビル5階 Tokyo (JP).
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語 (81) 指定国 (国内): CN, KR, US.
- (30) 優先権データ: (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).
- 特願2002-190929 2002 年 6 月 28 日 (28.06.2002) JP  
特願2002-219255 2002 年 7 月 29 日 (29.07.2002) JP  
特願2003-10967 2003 年 1 月 20 日 (20.01.2003) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本ゼオン株式会社 (ZEON CORPORATION) [JP/JP]; 〒100-8323 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 Tokyo (JP). 添付公開書類:  
— 国際調査報告書
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 菅原 智雄 (SUGAWARA, Tomoo) [JP/JP]; 〒100-8323 東京都千代田区
- (48) この訂正版の公開日: 2005 年 3 月 17 日
- (15) 訂正情報:  
PCTガゼット セクションIIの No.11/2005 (2005 年 3 月 17 日)を参照

[続葉有]

(54) Title: PROCESSES FOR PRODUCING THERMOPLASTIC RESINS, CROSSLINKED RESINS AND CROSSLINKED RESIN COMPOSITE MATERIALS

(54) 発明の名称: 熱可塑性樹脂、架橋樹脂及び架橋樹脂複合材料の製造方法

(57) Abstract: The invention relates to a process for the production of post-crosslinkable thermoplastic resins by bulk-polymerizing a polymerizable composition (A) comprising (I) a monomer fluid containing a cyclic olefin ( $\alpha$ ) having two or more metathetical ring-opening reaction sites in the molecule in an amount 10 wt% or above based on the total amount of the monomers or a monomer fluid containing a norbornene monomer and a crosslinking agent, (II) a metathetical polymerization catalyst, and (III) a chain transfer agent; thermoplastic resins obtained by this process; and a process for producing crosslinked resins or crosslinked resin composite materials which comprises laminating such a thermoplastic resin with a substrate at need and then crosslinking the thermoplastic resin. According to the invention, thermoplastic resins which are free from odor due to residual monomers and excellent in storage stability can be efficiently obtained by a simple process of bulk-polymerizing the composition (A). The process is not only easy and simple but also applicable to continuous production, thus being industrially advantageous. The crosslinked resins and crosslinked resin composite materials obtained according to the invention are excellent in electrical insulation properties, mechanical strengths, heat resistance, dielectric characteristics and so on, thus being useful as electrical materials or the like.

(57) 要約: 本発明は、(I) 分子内にメタセシス開環反応部位を2つ以上有する環状オレフィン ( $\alpha$ ) を全モノマー量に対して10重量%以上含有してなるモノマー液、又はノルボルネン系モノマー及び架橋剤を含有してなるモノマー液、(II)メタセシス重合触媒及び(III)連鎖移動剤を含む重合性組成物(A)を塊状重合した後架橋可能な熱可塑性樹脂の製造方法及びこの製造方法により得られる熱可塑性樹脂、並びにこの熱可塑性樹脂を必要により基材と積層し、熱可塑性樹脂(部分)を架橋する架橋樹脂、架橋樹脂複合材料の製造方法である。本発明によれば、重合性組成物(A)を塊状重合するという簡便な方法により、残留モノマーによる臭気の問題がなく、保存安定性に優れた熱可塑性樹脂を効率よく得ることができる。この製造方法は簡便であり、連続生産が可能であるので工業的に有利である。本発明により得られる架橋樹脂、架橋樹脂複合材料は、電気絶縁性、機械的強度、耐熱性、誘電特性等に優れ、電気材料等として有用である。

WO 2004/003052 A1



2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。